THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe MOCH

1re THÈSE. - "Contribution à l'étude de l'absorption optique du fluorure de nickel".

2e THÈSE. - Propositions données par la Faculté

"Emission de luminescence par amplification paramétrique"

Soutenues le 12 Décembre 1967 devant la Commission d'Examen

Président : A. KASTLER

Examinateurs : M. BALKANSKI

P. NOZIERES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe MOCH

1re THÈSE. - "Contribution à l'étude de l'absorption optique du fluorure de nickel".

2e THÈSE. - Propositions données par la Faculté

"Emission de luminescence par amplification paramétrique"

Soutenues le 12 Décembre 1967 devant la Commission d'Examen

Président : A. KASTLER

Examinateurs : M. BALKANSKI

P. NOZIERES

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546604_0083

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

JANVIER 1967

Le Doyen.....M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du Globe
WYART	T Minéralogie et cristallographie	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres
AUGER	T Physique quantique et relativité		
MONNIER	T Physiologie générale		
PIVETEAU	T Paléontologie	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
ROCARD	T Physique E.N.S.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	CUVILLIER	T Micropaléontologie
LAFFITTE	T Chimie générale		
N....	T Géométrie supérieure	TRILLAT	Microscopie et diffraction électronique
COULOMB	T Physique du globe	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
		VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T Chimie minérale	DESTOUCHES	T Théorie physique
BOCQUET	T Zoologie	AMIEL	T Chimie générale
KASTLER	T Physique E.N.S.		
EPHRUSSI	T Génétique	J.P. MATHIEU	T Physique optique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	COUTEAUX	T Cytologie
LUCAS R.	Recherches Physiques	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
THOMAS A.	T Biologie	FELDMANN	T Biologie végétale marine
MORAND	T Physique enseignement	JOST	T Physiologie comparée
SOLEILLET	T Physique CPEM	FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques

FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
DRACH	T Biologie maritime	CHOUARD	T Physiologie végétale
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
GALLIEN	T Embryologie	BRELOT	T Analyse supérieure
EICHHORN	T Botanique	NORMANT	T Synthèse organique
		YVON	T Théories physiques
BENARD	T Chimie appliquée	COTTE	T Physique électricité
DUGUE	T Statistique mathématique	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	OLMER	T Energétique générale
KIRRMANN	T Théories chimiques	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
CHADEFAUD	T Botanique	BARCHEWITZ	T Chimie physique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	BROSSEL	T Physique atomique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BUSER	T Physiologie comparée
DEVILLERS	T Anatomie comparée	CAMUS	T Physiologie végétale
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
		POSSOMPES	T Zoologie
FRANÇON	T Physique SPCN	PULLMANN	T Chimie quantique
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
GODEMENT	T Mathématiques MGP	VILLE	T Econométrie
PISOT	T Technique mathématiques de la physique		
ROCH	T Géologie	FREYMANN	T Recherches physiques
SCHATZMANN	T Astrophysique	ROLLET	T Chimie minérale
TERMIER	T Géologie générale	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
LENNUIER	T Physique M.G.P.	GERMAIN	T Mécan.Théo.des fluides

ROUTHIER T Géologie appliquée

Mme TONNELAT T Physique théorique

DIXMIER T Mathématiques M.P.C

SOUCHAY T Chimie générale

AIGRAIN T Electrotechnique

BRUSSET T Chimie systématique

LEVY T Physique théorique des hautes énergies

Mme CHAIX T Chimie biologique

Mme HUREL PY T Biologie végétale CPEM

PANNETIER T Chimie générale I

BRUN T Mécanique des fluides I

Mme DUBREIL T Mathématiques (Agrégation)

Mme LELONG T Mathématiques II E.N.S.

BELLAIR T Géologie S.P.C.N.

BOUISSIERES T Radiochimie

Mme COUTURE T Thermodynamique et mécanique

FRANC Biologie animale CPEM

SCHNELL T Botanique tropicale

STOLKOWSKI T Physiologie générale

ACHER T Chimie biologique

BAUDOIN T Biologie animale CPEM

BEAUMONT Biologie animale SPCN

BLAMONT Géophysique ionosphère

BOUREAU T Botanique

CURIE D. Physique MGP

DURAND DELGA T Géologie

HELLER T Physiologie végétale

TORTRAT T Calcul des probabilités

LUCAS G T Géologie

ALLARD T Chimie physique

BERTHELOT T Physique des particules fondamentales

BRICARD T Météorologie

Mme ALBE-FESSARD T Psycho-physiologie

M. JULIA T Etude des molécules naturelles complexes

MAGAT T Physico-chimie des rayonnements

MONOD T Chimie du métabolisme

DE POSSEL T Analyse numérique

CHARLOT T Chimie analytique

CHATELET T Chimie CPEM

MATTLER T Physique SPCN

AUBOIN T Géologie

Mme BENOIT-GUEUTAL T Physique nucléaire et radioactivité

BOUGIS Biologie végérale marine Villefranche s/ Mer

RIGAUDY T Chimie SPCN

COLLONGUES T Chimie appliquée

DUBERT Biochimie

NOZIERES Physique fondamentale

CADIOT Chimie organique

IVANOFF T Océanographie physique

FRANÇOIS Zoologie

TALBOT Génie chimique

Mme NOUGAREDE Botanique

BRUHAT T Mathématiques MPC

CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN	T	Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique - mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et expérimentale
CABANNES	T	Mécanique théorique
CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON	T	Biologie animale
OLIVIER	T	Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes filles)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
BALKANSKI		Physique MPC 1
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT		Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT		Chimie SPCN
BLAQUIERE		Automatique
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE	T	Electronique E.S.E.
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
TAVERNIER		Physique PC
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Electricité
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique MGP
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZENBERGER	T	Programmation

BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONINSKY		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD	T	Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE	T	Chimie MPC
BOK		Physique fondamentale
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie cellulaire
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN-TANNOUDJI		Physique atomique
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chimie CPEM
AUTHIER		Minéralogie et cristallographie
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale
BERGER	T	Géométrie supérieure
Mlle LIBERMANN	T	Mathématiques
DEDONDER	T	Biologie cellulaire
DUFOUR	T	Electronique I.U.T.
SCHAAL		Chimie CPEM
BAUCHOT		Anatomie comparée
LANCE	BV	CPEM
GIRAUD		Botanique ENS
HULIN		Physique P.C.
VIGIER		Génétique
GUERN		Biologie végétale
SLODZIAN		Physique CPEM
LACOMBE		Logique mathématique
TAVLITZKI		Biologie cellulaire
ARVIEU		Physique CPEM
TAXI		B.A. CPEM
COLLENOT		B.A. CPEM
BASSELIER		Chimie propédeutique
BADOUAL		Electronique I.U.T.

LE SECRETAIRE GENERAL,

R. POULLAIN

Je remercie Monsieur le Professeur Y. ROCARD, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur M. BALKANSKI à qui j'exprime ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il y a pris et les multiples conseils qu'il m'a prodigués.

C'est un plaisir pour moi que d'écrire ici ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Ph. NOZIERES qui, au cours de nombreuses et longues discussions, m'a aidé de ses compétentes suggestions.

J'adresse de sincères remerciements à tous les chercheurs et techniciens du laboratoire sans la fructueuse collaboration desquels je n'eusse pu effectuer cette étude. Que soient particulièrement nommés ici G. CERCOT, C. DUGAUTIER, G. DUVERNE, G. PARISOT, Y. PETROFF et M.K. TENG, ainsi que les dessinateurs et mécaniciens qui ont toujours su trouver des solutions élégantes à mes problèmes de réalisations expérimentales.

Enfin, que Madame DEVAUX-MORIN et ses collaboratrices du Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne soient ici remerciées, ainsi que Monsieur BLET de la Compagnie Française THOMSON-HOUSTON pour l'orientation et la taille des monocristaux.

Table des matières

Page

Introduction 1

Chapitre I - Propriétés physiques du fluorure de nickel . 3

A. Propriétés cristallographiques et magnétiques 3
1. Propriétés cristallographiques 3
2. Propriétés magnétiques 5

B. Etude spectroscopique des vibrations de réseau 9
1. Rappel théorique 10
2. Résultats expérimentaux et interprétation 12

Chapitre II - Spectre d'absorption des ions de métaux de transition dans les cristaux. Application au fluorure de nickel 15

A. Niveaux de l'ion libre 17

B. Etude des niveaux dans le cristal 17
1. Approximation d'un environnement à symétrie cubique en l'absence de couplage spin-orbite .. 18
2. Corrections dues au couplage spin-orbite et aux termes de symétrie orthorhombique 20
3. Autres interactions 23
a. Interactions entre ions voisins ; niveaux électroniques 23
b. Echange antiferromagnétique 24
c. Couplage avec phonons et magnons 24

C. Règles de sélection pour l'absorption du rayonnement électromagnétique 25
1. Transitions dipolaires électriques, transitions dipolaires magnétiques 25
2. Transitions entre niveaux issus d'une configuration $3d^n$ dans un champ cristallin présentant un centre de symétrie 27
a. Symétrie cubique en l'absence de couplage spin-orbite 28
b. Orthorhombie en l'absence de couplage spin-orbite 28
c. Orthorhombie en présence de couplage spin-orbite 29
3. Transitions mettant en jeu des perturbations levant la symétrie par inversion 30
a. Interactions avec les vibrations de réseau 30
b. Interactions avec les ondes de spin 33
4. Conclusion 34

Page

Chapitre III - Dispositifs expérimentaux 35

A. Spectromètre 35
1. Monochromateur 36
2. Eclairage du monochromateur. Sources lumineuses .. 40
3. Mesure des transmissions optiques 41
a. Dispositif optique 41
b. Appareillage électronique pour l'enregistrement de la transmission 43
1° Récepteurs d'énergie 43
2° Amplificateurs et enregistrement 44
3° Ordre de grandeur des énergies reçues 44

B. Conditionnement des échantillons 46
1. Description des cryostats 46
2. Régulation de température 48
3. Réalisation d'un champ magnétique 50
4. Dispositif pour contraintes uniaxiales 52

Chapitre IV - Résultats expérimentaux 54

A. Préparation et mise en place des échantillons 54
1. Provenance 54
2. Orientation 55
3. Taille et polissage 55
4. Mise en place 56

B. Transmission optique et coefficient d'absorption 56
1. Formule fondamentale 56
2. Indices de réfraction 57
3. Calcul du coefficient d'absorption 57
4. Force d'oscillateur 58

C. Allure générale du spectre d'absorption vers 300°K 59

D. Spectre d'absorption au-dessous de 20°K 60
1. Spectre ultra-violet 61
2. Les transitions vers les niveaux issus de triplets de spin 61
a. Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_5$ 61
b. Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_4$ 61
1° Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$ 62
2° Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4b}$ 63
3. Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$ 63
a. Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$ ... 63
b. Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{5a}$ ... 64

E. Variation des spectres en fonction de la température .. 65

F. Influence d'un champ magnétique sur le spectre à basse température 66
1. Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{5a}$ 66
2. Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$ 69
3. Autres transitions 70

G. Influence d'une contrainte uniaxiale sur le spectre à basse température 70

H. Conclusion 72

Chapitre V - Interprétation des résultats 73

A. Les niveaux électroniques 74
1. Détermination approximative de Δ,B et C à partir de l'allure générale du spectre à 300°K 74
2. Evaluation précise des positions des niveaux et de Δ,B et C 75
a. Définition des coefficients de perturbation orthorhombique 76
b. Evaluation des positions des niveaux excités issus des états de spin 1 77
c. Evaluation des positions des niveaux issus des états de spin 0 78
1° Effet du couplage spin-orbite 79
2° Perturbation orthorhombique 80
3° Déplacement du niveau fondamental 81
d. Détermination précise des positions de certains niveaux électroniques à partir des résultats expérimentaux. Optimisation de Δ,B et C 82
e. Interprétation des bandes d'absorption dans l'ultra-violet 85
3. Comparaison relative aux valeurs de Δ,B et C pour divers cristaux contenant des ions Ni^{2+} ... 87
4. Comparaison des valeurs de B et C dans l'ion libre et dans NiF_2 89

B. Les processus d'absorption optique avec émission de magnons ou de phonons 90
1. Absorption optique avec émission d'un phonon ... 90
a. Prévisions théoriques 91
1° Signification physique des modes localisés 91
2° Transitions vers les états issus de $^3\Gamma_{4a}$ et $^3\Gamma_{4b}$ 93
3° Transitions vers les états issus de $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$ 93
b. Détermination du nombre d'onde et de la nature des phonons émis 97
1° Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$ et $^1\Gamma_{5a}$ 97
2° Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4b}$ et $^1\Gamma_{3a}$ 100
3° Retour sur les niveaux électroniques .. 101
4° Remarque sur les dimensions des domaines 103

Page

5° Modes "actifs" en absorption infra-rouge et modes correspondant aux raies avec émission de phonons 103
2. Absorption optique avec émission d'un magnon ... 105
C. Evolution du spectre d'absorption avec la température 108
1. Disparition de la structure fine au voisinage de la température de Néel 109
2. Déplacement du spectre entre 0°K et T_N 109

Conclusion 112

Bibliographie 115

INTRODUCTION

Les métaux de transition de la série du fer, soit à l'état d'ions complexes, soit à l'état d'ions dilués dans un solide isolant, ont des propriétés physiques analogues. Ces propriétés, et plus particulièrement leurs spectres d'absorption optique, ont été interprétées avec succès grâce à l'utilisation de la théorie des groupes appliquée au champ cristallin [1,2,3]. Plus récemment, on s'est aperçu que le même formalisme peut se généraliser sans grandes modifications à certains composés fortement ioniques tels que les halogénures de métaux de transition, bien qu'il apparaisse alors quelques complications, surtout à basse température, en raison notamment de la structure magnétique orientée de la plupart de ces cristaux. Cependant les analyses de l'ensemble du spectre d'absorption d'un corps donné restent assez rares.

Notre objet est de présenter l'étude de l'absorption optique du fluorure de nickel dans le domaine spectral engendré par la configuration $3d^8$. Il existe de nombreuses publications concernant des composés voisins. Nous citerons en particulier celles relatives à $KNiF_3$ [4,5,6] et à l'ion Ni^{2+} dilué dans MgF_2 ou ZnF_2 [7]. La possibilité de comparer résultats et interprétations explique le choix de NiF_2 ; dans ce dernier coexistent les deux problèmes, rencontrés respectivement dans l'un et l'autre cas cités, posés par la proximité des ions Ni^{2+} et par la perturbation d'une symétrie rigoureusement cubique due à la structure quadratique. De plus, le ferromagnétisme faible du NiF_2 permet quelques expériences originales.

Dans un premier chapitre nous rappellerons les propriétés physiques du fluorure de nickel qui seront utiles par la suite, en insistant plus longuement sur les modes de vibrations de réseau déterminés au laboratoire par spectrométrie infrarouge. Un deuxième chapitre sera consacré à des prévisions générales pour le spectre d'absorption. Les troisième et quatrième parties décriront respectivement les dispositifs et résultats expérimentaux. Enfin, dans un cinquième chapitre, nous nous efforcerons d'interpréter ces résultats : à cet effet, nous développerons certaines hypothèses émises au chapitre II, compte tenu des valeurs numériques issues des expériences.

L'interprétation théorique est le fruit d'une collaboration étroite avec Mademoiselle RIEHL et doit par ailleurs donner lieu à une publication plus détaillée de sa part [8].

Chapitre I

PROPRIETES PHYSIQUES DU FLUORURE DE NICKEL

Le fluorure de nickel NiF_2 cristallise dans le système quadratique comme beaucoup de fluorures métalliques divalents (MgF_2, ZnF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, ...). A basse température le composé est faiblement ferromagnétique, ce qui le distingue des autres fluorures divalents des métaux de transition de la série du fer qui sont antiferromagnétiques. Cette propriété et ses conséquences ont donné lieu à de nombreuses études expérimentales et théoriques.

Dans la première partie de ce chapitre nous rappellerons les propriétés cristallographiques et magnétiques du fluorure de nickel. Une deuxième partie sera consacrée aux vibrations de réseau du cristal et à leur étude par spectrométrie infrarouge : ces mesures ont été effectuées au laboratoire par Parisot et analysées par lui avec notre collaboration. Elles ont donné lieu à des publications détaillées [9,10] et nous nous contenterons d'en résumer l'essentiel.

A. PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES.

1. Propriétés cristallographiques.

La structure est du type rutile [11,12,13]. Le groupe cristallographique est D_{4h}^{14} ou $\frac{P_{42}}{mnm}$.

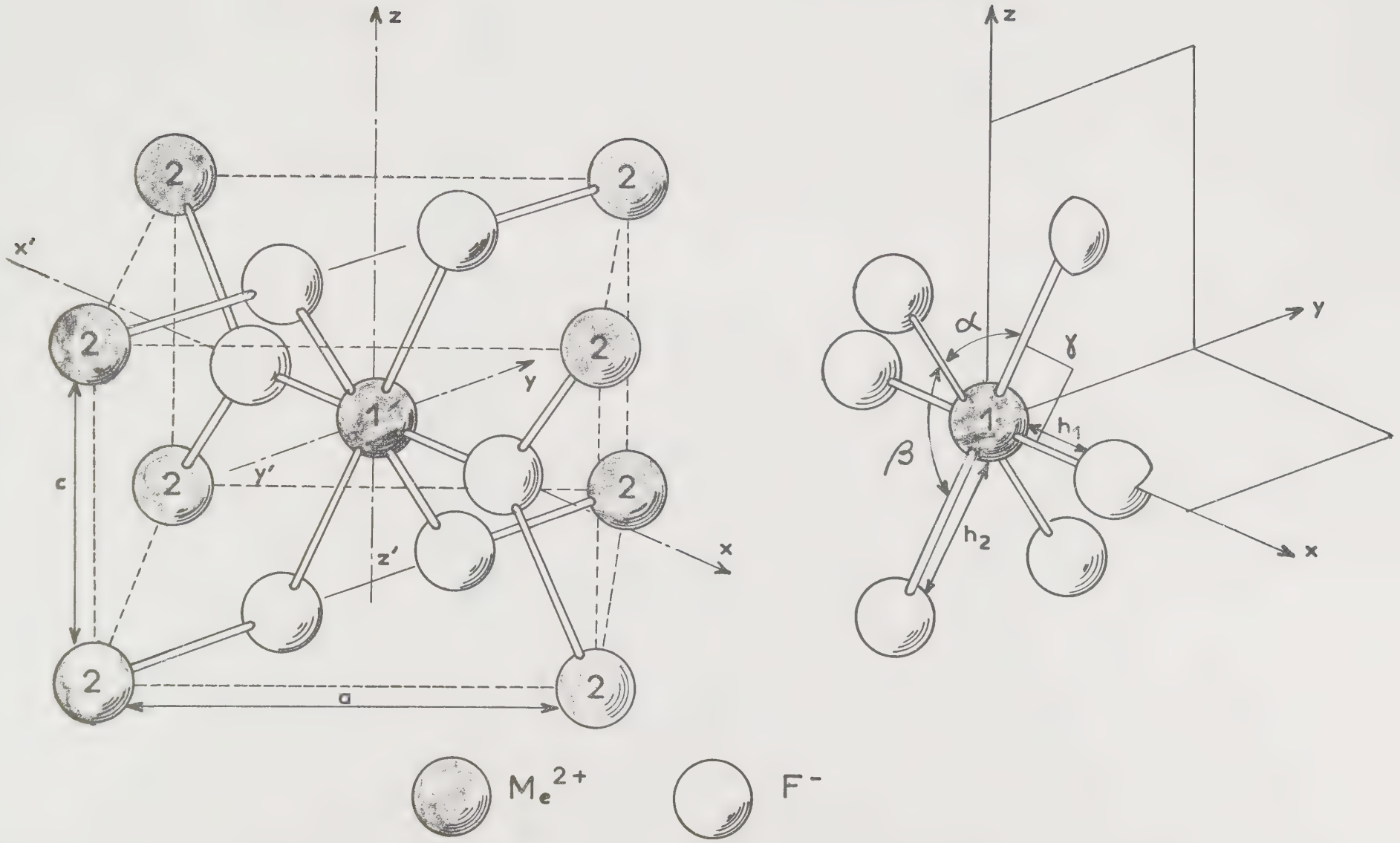
La figure 1 montre la maille élémentaire, constituée de 6 atomes. Le tableau I donne les distances et angles caractéristiques dans la maille élémentaire de divers fluorures divalents quadratiques à 300°K, d'après Baur [13,14].

Les ions Ni^{2+} occupent les sites : 0,0,0 , et : 1/2,1/2,1/2 et sont donc situés au centre et aux sommets de la maille élémentaire ; les ions F^- occupent les sites : $\varepsilon u, \varepsilon u, 0$, et : $\frac{1}{2} + \varepsilon u$, $\frac{1}{2} - \varepsilon u$, 0 , où $\varepsilon = \pm 1$. La symétrie de l'environnement d'un ion Ni^{2+} est orthorhombique (D_{2h}) ; celle de l'environnement d'un ion F^- est du type C_{2v}.

Chaque ion Ni^{2+} est entouré de 6 ions F^-. La figure 1 indique les trois axes de symétrie orthorhombique x'x, y'y et z'z pour un ion nickel se trouvant au centre de la maille : x'x joint 2 fluors opposés, y'y et z'z constituent les bissectrices des droites joignant deux à deux les fluors opposés restants. Pour l'ion situé au sommet, on retrouve le même environnement à condition d'effectuer une rotation de $\pi/2$ autour de z'z suivie d'une translation (1/2,1/2,1/2). On voit donc que pour les deux ions l'un des axes de symétrie est toujours parallèle à l'axe $\langle c \rangle$ du cristal, alors que les directions des deux autres se permutent lorsqu'on passe du centre au sommet. Dans une première approximation, utilisée plus loin, on considère les fluors aux sommets d'un octaèdre régulier ; la symétrie est alors cubique : pour l'ion central les axes d'ordre 4 du cube sont x'x et les bissectrices des droites y'y et z'z définies précédemment.

L'environnement métallique de chaque ion Ni^{2+} possède toutes les symétries de la maille élémentaire : chaque ion est

Figure 1 - Maille élémentaire des fluorures quadratiques MeF_2.



	MgF_2	MnF_2	FeF_2	CoF_2	NiF_2	ZnF_2
a (Å)	4,625	4,8734	4,6966	4,6951	4,6506	4,7034
c (Å)	3,052	3,3099	3,3091	3,1796	3,0836	3,1335
$\frac{1}{2}(2a^2+c^2)^{\frac{1}{2}}$	3,610	3,8226	3,7103	3,6810	3,6320	3,6764
h_1 (Å)	1,982	2,102	1,993	2,032	1,986	2,015
h_2 (Å)	1,997	2,132	2,122	2,046	2,018	2,043
α °	80,4	78,2	77,5	78,0	80,4	79,8
β °	99,6	101,2	102,5	102,0	99,6	100,2
γ °	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0

Tableau I - Distances et angles caractéristiques dans la maille élémentaire de divers fluorures divalents quadratiques, d'après Baur [13,14].

entouré de deux premiers voisins à la distance c, huit seconds voisins distants de $\frac{1}{2}(c^2+2a^2)^{1/2}$ et quatre troisièmes voisins éloignés de a.

Chaque ion F^- est entouré de trois ions Ni^{2+}.

A basse température le réseau cesse d'être parfaitement quadratique [15] : ce phénomène est lié à la magnétostriction qui différencie légèrement les deux axes $\langle a \rangle$.

2. Propriétés magnétiques.

Le fluorure de nickel présente à basse température une faible magnétisation [16]. Des mesures de chaleur spécifique [17] ont permis de déterminer la température de transition $T_N = 73,2°K$, au-dessus de laquelle le composé est paramagnétique. Si l'analyse des premières expériences de diffraction de neutrons [18] s'est révélée inexacte, des expériences ultérieures [19] ont suggéré à Alikhanov la structure magnétique admise aujourd'hui. Les travaux de Shulman [20] sur la résonance magnétique nucléaire du fluor dans NiF_2 ont permis à Moriya [21] de démontrer la validité de ce modèle et d'en prévoir diverses conséquences, aujourd'hui confirmées expérimentalement.

Nous examinerons rapidement ce modèle. Le spin des ions Ni^{2+} dans leur état fondamental est égal à 1. En l'absence de champ magnétique extérieur, Moriya écrit l'hamiltonien des spins sous la forme :

$$H = J_1 \sum_{\langle j,k \rangle_1} \vec{S}_j . \vec{S}_k + J_2 \left[\sum_{\langle j,j' \rangle_2} \vec{S}_j . \vec{S}_{j'} + \sum_{\langle k,k' \rangle_2} \vec{S}_k . \vec{S}_{k'} \right]$$

$$+ J_3 \left[\sum_{\langle j,j' \rangle_3} \vec{S}_j . \vec{S}_{j'} + \sum_{\langle k,k' \rangle_3} \vec{S}_k . \vec{S}_{k'} \right]$$

$$+ \sum_j \left[D\, S_{jz}^2 - E(S_{jx}^2 - S_{jy}^2) \right] + \sum_k \left[D\, S_{kz}^2 - E(S_{ky}^2 - S_{kx}^2) \right] ,$$

où j représente un site au centre d'une maille et k un site au sommet. $\vec{S}_j$ et $\vec{S}_k$ sont les opérateurs de spin agissant sur ces sites et les indices x, y, z, sont relatifs aux projections sur les trois axes x'x, y'y et z'z définis précédemment. $\sum_{\langle j,k \rangle_1}$ indique une sommation sur les deuxièmes voisins, alors que les indices 2 et 3 correspondent aux sommations sur les premiers et les troisièmes voisins.

Si l'on cherche une solution d'équilibre à deux sous-réseaux, où la maille élémentaire est conservée, l'énergie libre, dans une approximation de champ moléculaire, s'écrit :

$$F = \frac{N}{2} S^2 \left[8J_1(\alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2 + \gamma_1\gamma_2) + D(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) - E(\alpha_1^2 - \beta_1^2 - \alpha_2^2 + \beta_2^2) \right] + C^{te}$$

où N est le nombre total des spins de grandeur S et de cosinus directeurs $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ pour un sous-réseau et $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ pour l'autre.

La position d'équilibre s'obtient en minimisant l'énergie libre.

magnétique est perpendiculaire à la direction moyenne des spins et situé suivant l'un des axes $\langle 1,0,0\rangle$, $\langle 0,1,0\rangle$, $\langle \bar{1},0,0\rangle$ et $\langle 0,\bar{1},0\rangle$ (Fig.2).

Les différents paramètres intervenant dans l'expression de l'énergie libre ont été évalués à partir des mesures magnétiques par Cooke, Gehring et Lazenby [22] d'une part, et par Joenk et Bozorth [23] d'autre part. Ces deux derniers auteurs ont légèrement modifié les expressions de Moriya pour tenir compte des effets quantiques dus à la faible valeur du spin ($S = 1$).

La présence d'un champ magnétique extérieur modéré, parallèle au plan (0,0,1), oblige le moment magnétique résultant à présenter parmi les quatre orientations possibles, celle dont l'angle avec le champ est inférieur à $\pi/4$. Cette orientation des domaines ferromagnétiques s'accompagne d'une magnétostriction [15] qui différencie les deux axes $\langle a\rangle$: la symétrie devient orthorhombique, la distance réticulaire parallèle à la direction des spins étant alors inférieure à celle parallèle à la direction des moments. Il est possible de profiter de cette magnétostriction pour orienter les domaines au moyen d'une contrainte uniaxiale [24] suivant l'un des axes $\langle a\rangle$: la direction moyenne des spins s'oriente parallèlement à la contrainte.

Le modèle de Moriya et sa modification permettent de calculer le spectre d'ondes de spin de NiF_2. On prévoit deux branches de dispersion. L'étude de la résonance antiferromagnétique dans NiF_2 a permis à Richards [25] d'observer deux bandes d'absorption optique correspondant à ces deux branches à $\vec{k} = 0$, de nombres d'onde 3,33 et 31,1 cm^{-1} en l'absence de champ

Il est assez raisonnable, compte tenu de la symétrie du cristal et de la nature antiferromagnétique de l'échange, de supposer

$$\alpha_2 = -\beta_1 \quad , \quad \beta_2 = -\alpha_1 \quad , \quad \gamma_2 = -\gamma_1 \quad .$$

Il apparaît alors deux cas possibles :

$$\text{a)} \quad 1-(2D/8J_1) > [1+(2E/8J_1)^2]^{1/2} \quad .$$

On trouve : $\alpha_1 = \beta_1 = \alpha_2 = \beta_2 = 0$; $\gamma_1 = 1 = -\gamma_2$. L'arrangement est celui d'un antiferromagnétique vrai. Les spins sont alignés le long de l'axe $\langle c \rangle$. C'est le cas de MnF_2 par exemple.

$$\text{b)} \quad 1-(2D/8J_1) < [1+(2E/8J_1)^2]^{1/2} \quad .$$

On trouve :

$$\alpha_1 = -\beta_2 = 2^{-1/2} \left[1 + \frac{2E/8J_1}{\{1+(2E/8J_1)^2\}^{1/2}}\right]^{1/2} ,$$

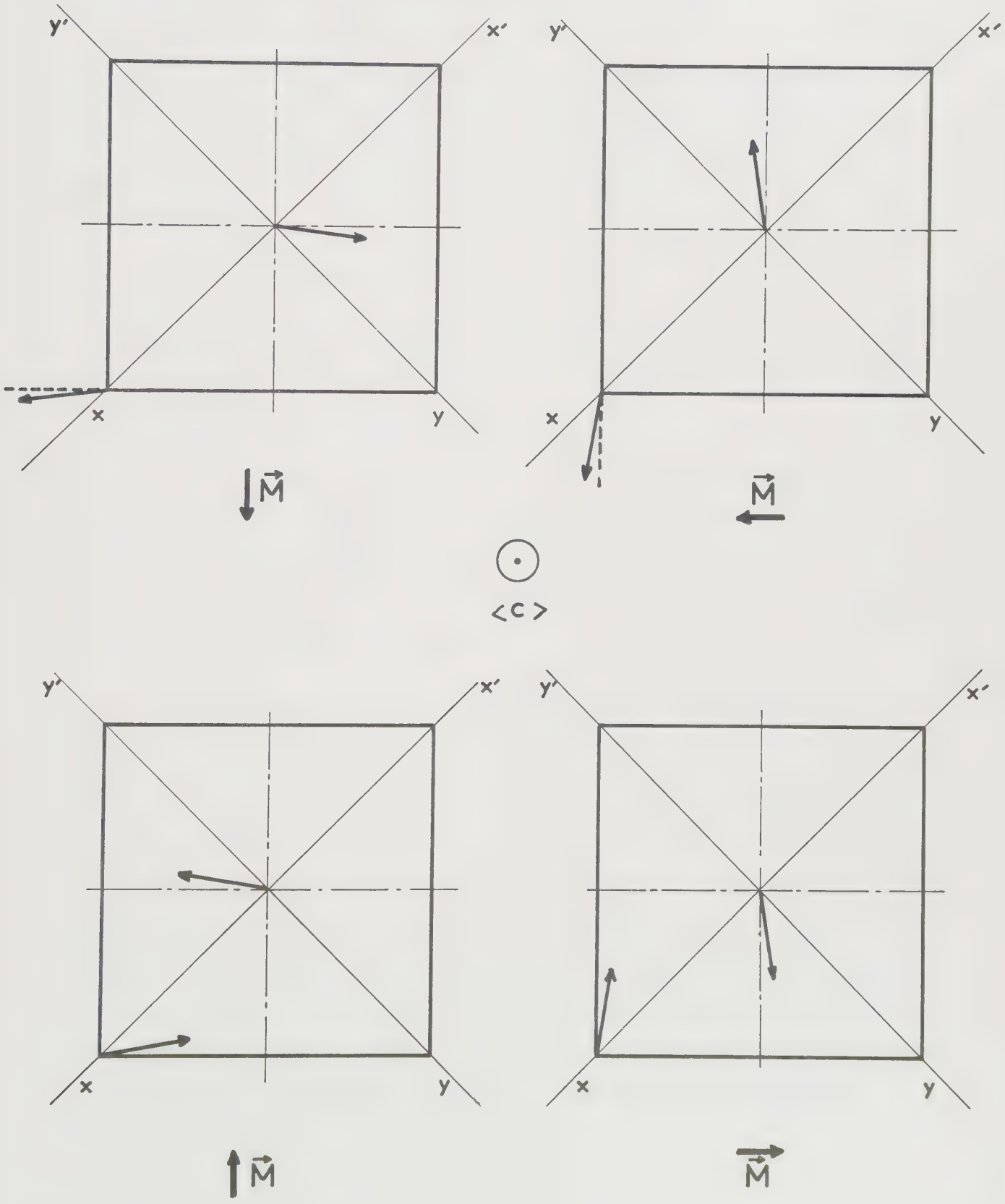
$$\beta_1 = -\alpha_2 = 2^{-1/2} \left[1 - \frac{2E/8J_1}{\{1+(2E/8J_1)^2\}^{1/2}}\right]^{1/2} ,$$

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 0 \quad .$$

Les spins sont dans un plan perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$; ils sont presque opposés et font avec l'un des axes $\langle a \rangle$ un angle ε tel que $tg2\varepsilon = 2E/8J_1 \sim 2\varepsilon$.

Ce cas est celui du fluorure de nickel. On voit que la légère inclinaison des spins par rapport à l'un des axes $\langle a \rangle$ du cristal cause un moment magnétique résultant : ce moment

Figure 2 - Disposition des spins pour l'état magnétiquement ordonné de NiF_2 .



magnétique et à une température voisine de 0°K.

L'ensemble des mesures effectuées sur NiF_2 indique pour $8J_1$ une valeur voisine de 100 cm^{-1}, pour D et E des valeurs respectives de l'ordre de 4 et 1,5 cm^{-1}. Certaines études récentes [23,25] conduisent à: $8J_1$ = 122 cm^{-1}, D = 3,98 cm^{-1}, E = 1,66 cm^{-1} ; d'autres [22,25] à : $8J_1$ = 110,5 cm^{-1}, D = 4,35 cm^{-1} *.

B. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES VIBRATIONS DE RESEAU DU FLUORURE DE NICKEL.

L'étude spectroscopique des vibrations de réseau a été entreprise, d'une part pour l'intérêt propre qu'elle présente, d'autre part pour permettre une meilleure compréhension de la structure fine, partiellement vibrationnelle, du spectre électronique d'absorption optique.

L'absorption liée à l'émission d'un seul phonon a été étudiée et comparée avec celle d'autres fluorures de même structure de métaux de la série du fer (CoF_2, FeF_2, MnF_2) [10,26]. De plus, des mesures analogues ont été effectuées au laboratoire par Teng [27,28] pour des cristaux à structure perovskite cubique, en particulier $KNiF_3$. Dans ce dernier composé, les résultats autorisent une interprétation de la structure vibrationnelle du spectre électronique d'absorption optique, spectre qui a donné lieu à diverses publications de laboratoires étrangers [4,5,6].

(*) Remarque - On prend ici le cm^{-1} comme unité d'énergie.

L'absorption due à l'émission d'un phonon est très importante dans un cristal ionique tel que NiF_2. La règle de conservation du vecteur d'onde implique que les modes optiquement "actifs" aient un vecteur d'onde pratiquement nul. On ne peut donc espérer obtenir, grâce à de telles mesures, que des renseignements sur les vibrations de réseau à $\vec{k} = 0$.

Les processus "polyphonons" donnent lieu à une absorption beaucoup plus faible. Ils peuvent mettre en jeu des modes dont les vecteurs d'onde diffèrent de 0 et correspondent à des points de haute densité d'états de la zone de Brillouin, points le plus souvent voisins des bords de zone où la symétrie est élevée. Cependant, l'interprétation des spectres est difficile en raison du grand nombre de combinaisons possibles théoriquement prévisibles. De plus, dans un cristal un peu complexe, beaucoup de combinaisons ne peuvent être observées, car l'absorption optique correspondante est masquée par les processus à un phonon.

Les mesures d'effet Raman peuvent, elles aussi, permettre la détermination de modes normaux, en général différents. Le spectre Raman est connu pour MgF_2, MnF_2, FeF_2 et ZnF_2 [29]. Pour NiF_2 et CoF_2, des mesures viennent d'être entreprises au laboratoire par Dugautier.

1. Rappel théorique.

La maille élémentaire de NiF_2 contient six atomes. Pour une valeur quelconque du vecteur d'onde $\vec{k}$, il existe en général $3 \times 6 = 18$ modes de vibration d'énergie différente. Aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin, il apparaît des dégénérescences qui réduisent le nombre de fréquences de vibration différentes.

Pour trouver ces modes, on procède de la façon suivante[30]:

Soit $G_{\vec{k}}$ le sous-groupe du groupe d'espace qui laisse $\vec{k}$ invariant à un vecteur du réseau réciproque près. Soit $\Gamma_{i\vec{k}}$ une représentation irréductible de ce sous-groupe. Soit Σ l'espace vectoriel engendré par les $3nN$ déplacements indépendants des atomes du cristal : n est le nombre d'atomes contenus dans une maille élémentaire, N est le nombre de mailles. Soit $\Gamma_{\vec{k}}$ la représentation du groupe $G_{\vec{k}}$ sur cet espace, obtenue en effectuant sur ces déplacements les opérations de symétrie du groupe $G_{\vec{k}}$. Pour une valeur donnée de $\vec{k}$ il correspond à chaque mode une représentation $\Gamma_{i\vec{k}}$. Si la représentation $\Gamma_{i\vec{k}}$ est contenue $m_{i\vec{k}}$ fois dans la représentation $\Gamma_{\vec{k}}$, il y a $m_{i\vec{k}}$ modes correspondant à $\Gamma_{i\vec{k}}$.

A $\vec{k} = 0$, les représentations de $G_{\vec{k}}$ se confondent avec les représentations du groupe ponctuel g associé au cristal. On a :

$$m_{io} = \frac{1}{p} \sum_{r \in g} \chi_i(r)\, \chi_o^*(r)$$

où p est l'ordre du groupe g ; ici $g = D_{4h}$, $p = 16$.
$\chi_i(r)$ et $\chi_o(r)$ sont les caractères des représentations Γ_{io} et Γ_o pour l'élément r. L'astérisque désigne ici le complexe conjugué. $\chi_o(r)$ est donné par l'expression :

$$\chi_o(r) = (\varepsilon + 2\cos\varphi)\, n_f$$

avec $\varepsilon = +1$ si l'opération r est une rotation d'angle φ,
et $\varepsilon = -1$ si l'opération r est une rotation d'angle φ suivie d'une réflexion ; n_f désigne le nombre d'atomes d'une maille élémentaire qu'on retrouve en des sites équivalents après avoir effectué sur le cristal une opération de symétrie $(r,\vec{t})$ appartenant au groupe G.

Dans le cas de NiF_2 on obtient 13 modes dont cinq doublement dégénérés [31] :

$$\Gamma_o = A_{1g} + A_{2g} + 2\,A_{2u} + B_{1g} + 2\,B_{1u} + B_{2g} + E_G + 4\,E_u \quad .$$

Il convient d'éliminer les modes acoustiques d'énergie nulle à $\vec{k} = 0$. Ils correspondent à une translation du cristal et ont pour représentation $A_{2u}+E_u$. Il reste donc à $\vec{k} = 0$, 11 modes différents dont 4 doublement dégénérés.

Les modes "actifs" en infra-rouge sont ceux ayant même représentation que l'opérateur de moment dipolaire dont les composantes se transforment comme un vecteur : l'opérateur de moment dipolaire a donc pour représentation $A_{2u}+E_u$. Un rayonnement polarisé parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$ fait intervenir seulement la représentation A_{2u} ; un rayonnement polarisé perpendiculairement à cet axe correspond à la représentation E_u.

De la même façon, on peut déterminer les modes observables par spectroscopie Raman ; ces modes ont la même représentation que le tenseur de polarisabilité, soit $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$. On détermine aussi les directions de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée pour chaque mode.

Le tableau II résume les résultats de la discussion.

2. Résultats expérimentaux et interprétation.

Des mesures de transmission et de pouvoir réflecteur dans l'infra-rouge lointain ont permis d'observer les modes "actifs".

Représentation ↓	E	$2C_4^2$	C_2^2	$2C_2$	$2C_2'$	I	$2IC_4^2$	σ_z	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$	N_{i0}	Modes de fréquence non nulle	Modes actifs en Infra Rouge	Modes actifs en Raman
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	1	1	0	1(⊥ et //)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	1	1	0	0
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	2	1	1(//)	0
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	1	1	0	1(⊥⊥)
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	2	2	0	0
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	1	1	0	1(⊥⊥')
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	0	0	0	0
E_g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	1	1	0	1(// et ⊥ //)
E_u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	4	3	3⊥	0
Γ_0	+18	0	-2	0	-4	-6	0	+6	0	+4				
$\Gamma(\vec{P})$	+3	+1	-1	-1	-1	-3	-1	+1	+1	+1				
$\Gamma(\vec{\pi})$	+6	0	+2	0	0	+6	0	+2	0	0				

Tableau II - Modes normaux de vibrations pour NiF_2 à $\vec{k} = 0$. Règles de sélection pour l'absorption infrarouge et la diffusion Raman.

Dans l'avant-dernière colonne, les signes // et ⊥ se réfèrent à la polarisation de la lumière par rapport à l'axe ⟨c⟩ du cristal. Dans la dernière colonne, les indications (// //), (⊥ ⊥), (⊥ ⊥'), (⊥ //) et (// ⊥) se réfèrent à la polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée, le premier signe étant relatif à la lumière incidente, le second à la lumière diffusée. La notation (⊥ ⊥') exprime que les polarisations des lumières incidente et diffusée sont perpendiculaires à l'axe ⟨c⟩ et perpendiculaires entre elles.

Les mesures de transmission s'effectuent sur des pastilles préparées par compression d'une poudre formée de polyéthylène contenant une faible proportion de NiF_2. On vérifie l'existence de quatre bandes d'absorption (Fig.3), mais l'on ne peut tirer de ces mesures que les nombres d'onde relatifs aux modes "actifs".

Les mesures de pouvoir réflecteur donnent des renseignements beaucoup plus complets. Elles ont été réalisées vers 300°K en lumière polarisée et ont permis de déterminer trois bandes de "rayons restants" pour une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$, et une seule bande pour une polarisation parallèle à l'axe $\langle c \rangle$ (Fig.4). Dans le premier cas, on observe le même spectre de réflexion en lumière non polarisée si on emploie un cristal dont la surface réfléchissante est perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$.

On analyse les résultats grâce à l'utilisation des formules d'inversion de Kramers-Krönig [32] qui permettent le calcul des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique à partir du pouvoir réflecteur. Les courbes sont présentées sur les figures 5 et 6. On peut interpréter la dispersion en superposant des oscillateurs harmoniques amortis non couplés [33] : chaque mode "actif" correspond à un oscillateur dont on détermine le nombre d'onde caractéristique ν_j, la force $4\pi\rho_j$ et l'amortissement γ_j.

Le tableau III présente les valeurs trouvées pour les paramètres attachés à chacun des modes observés.

Sur le tableau IV on a indiqué les nombres d'onde mesurés

par Parisot ou par d'autres chercheurs [34] dans quelques fluorures métalliques de même structure. On a ajouté les nombres d'onde des modes "actifs" observés en spectroscopie Raman. En ce qui concerne NiF_2, les mesures très récentes n'ont encore permis de mettre en évidence que les modes E_g et A_{1g} respectivement à 302 et 404 cm^{-1}.

Les valeurs assez voisines obtenues dans des fluorures peu différents permettent de se faire une idée des nombres d'onde correspondant aux modes "actifs" en spectroscopie Raman dans NiF_2 non encore observés.

Pour terminer, il convient de signaler qu'un modèle dû à Matossi [35] pour les modes de vibration dans la structure du type rutile, permettrait en principe de calculer les nombres d'onde pour les modes "inactifs" à la fois pour l'absorption infra-rouge et la diffusion Raman. Cependant, ce modèle est déjà insuffisant pour rendre compte des nombres d'onde des modes observés ; nous n'avons donc pas cherché à évaluer les autres.

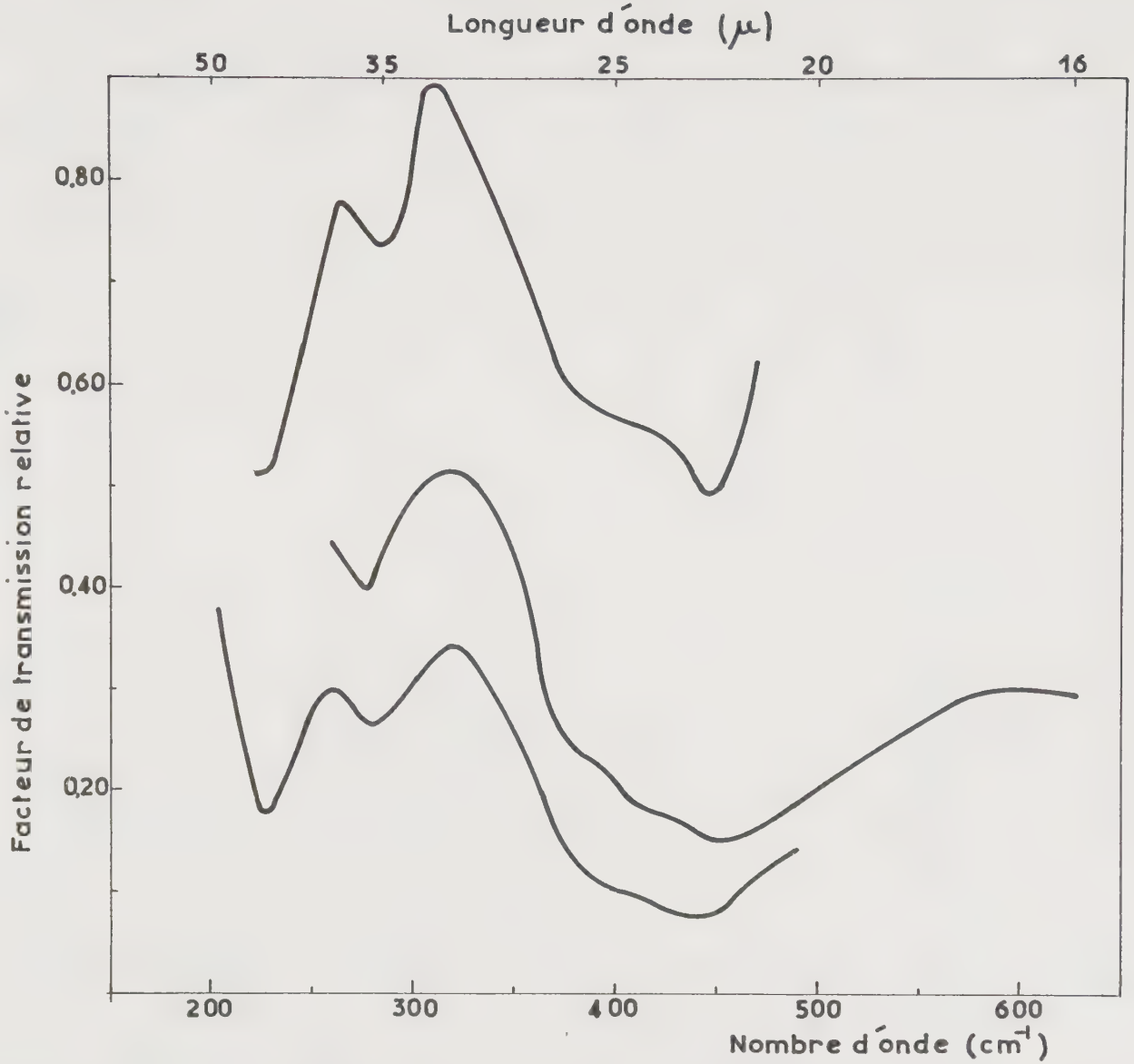


Figure 3 - Facteur de transmission relative dans l'infrarouge pour des pastilles constituées de poudre de polyéthylène comprimée contenant diverses proportions de NiF_2.

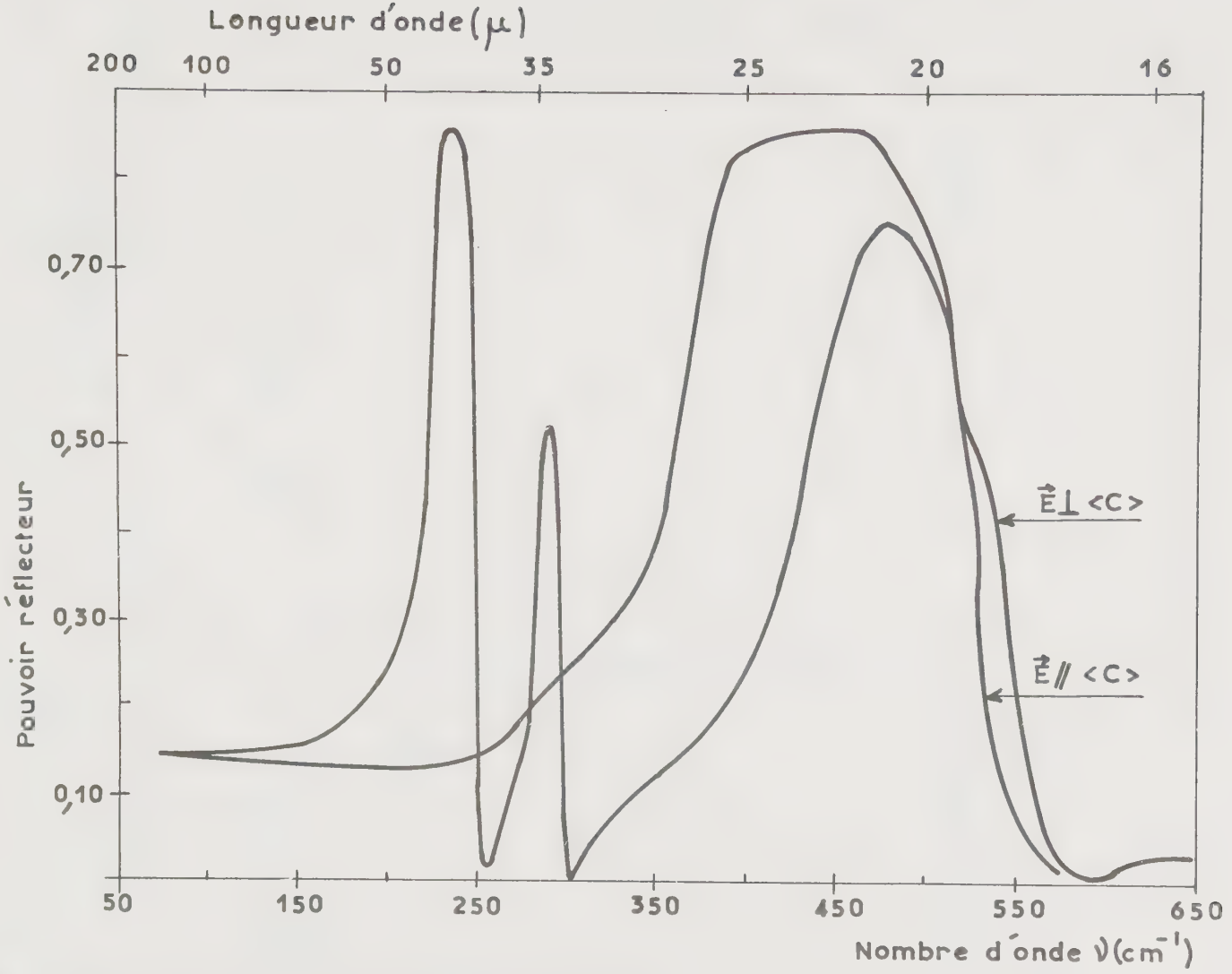


Figure 4 - Pouvoir réflecteur dans l'infrarouge d'un monocristal de NiF_2 pour $\vec{E} // <c>$ et $\vec{E} \perp <c>$.

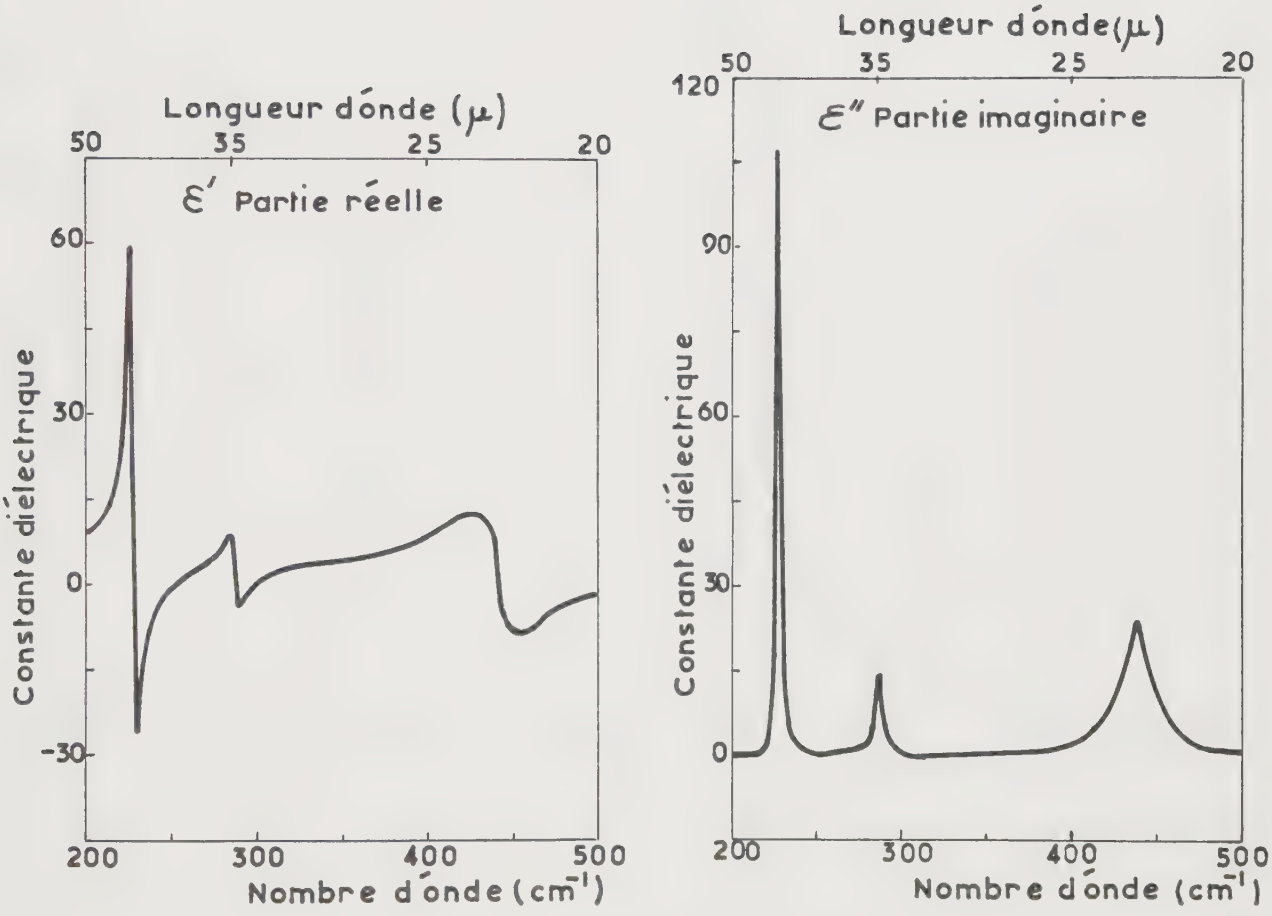


Figure 5 - Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de NiF_2 dans l'infrarouge pour $\langle \vec{E} \rangle \perp \langle c \rangle$.

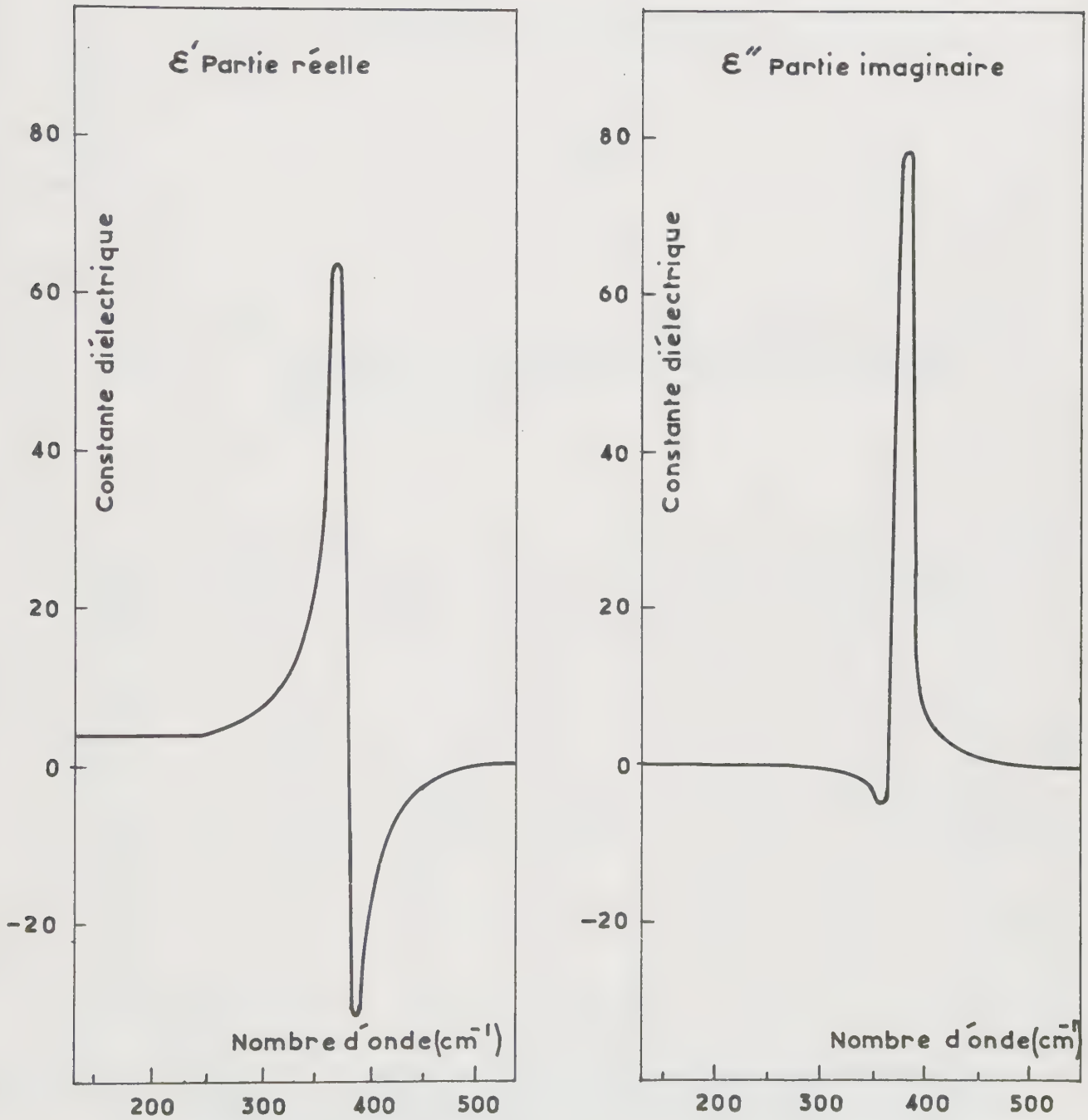


Figure 6 - Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de NiF_2 dans l'infrarouge pour $\vec{E} // < c >$.

Mode	Nombre d'onde caractéristique (cm^{-1})	Coefficient d'amortissement	Force d'oscillateur.
E_{u1}	227	0,011	1,2
E_{u2}	287	0,017	0,24
E_{u3}	439	0,05	1,2
A_{2u}	376	0,04	3,2

Tableau III - Paramètres d'oscillateurs des modes de vibration dans NiF_2 donnant lieu à une absorption optique dans l'infrarouge.

Mode	MgF_2 (1)	MnF_2	FeF_2 (2)	CoF_2	NiF_2	ZnF_2 (1)
$(Eu)_1$	247	159	200	196	227	173
$(Eu)_2$	410	255	320	268	287	244
$(Eu)_3$	450	364	480	413	439	380
A_{2u}	399	295	340	362	376	294
B_{1g}	92 (3)	61 (3)	73 (3)			70 (3)
E_g	295	247	257	238	302	253
A_{1g}	410	341	340	362	404	350
B_{2g}	515	476	496			522

Tableau IV - Nombres d'onde des modes normaux de vibration pour quelques fluorures divalents à structure de type rutile observés en absorption infrarouge (série supérieure) et en diffusion Raman (série inférieure).

(1) D'après Barker [27].
(2) Mesure de transmission sur des poudres.
(3) D'après Porto et al. [29].

Chapitre II

SPECTRE D'ABSORPTION DES IONS DE METAUX DE TRANSITION DANS LES CRISTAUX. APPLICATION AU FLUORURE DE NICKEL.

Le cortège électronique des ions des métaux de transition comporte une série de couches profondes complètes et une couche d incomplète contenant n électrons ($n < 10$). Pour la série du fer, les niveaux d'énergie les plus bas appartiennent à une configuration $3d^n$, ce qui signifie qu'on construit les fonctions d'onde relatives à ces niveaux en formant des combinaisons linéaires de produits des fonctions d'onde à un électron se transformant comme des vecteurs propres du moment cinétique correspondant à la valeur $\ell = 2$. Si, dans une première approximation, on néglige le couplage spin-orbite, les différences d'énergie entre ces états, notés ^{2S+1}L, où L caractérise le moment cinétique orbital total et S le spin total, ne dépendent que de deux paramètres B et C appelés coefficients de Racah, liés à l'interaction électrostatique entre les électrons.

Lorsqu'un tel ion se trouve placé dans un cristal, il est soumis à une perturbation qui modifie ses niveaux d'énergie : c'est le champ cristallin. Le nombre d'états différents dépend de la configuration d^n et de la symétrie du site de l'ion dans le cristal ; leur position se calcule en fonction de paramètres liés au champ cristallin et à sa symétrie, en plus des paramètres décrivant l'interaction électrostatique.

Dans la série du fer, les perturbations correspondant au champ cristallin et à l'interaction électrostatique sont du même ordre. On préfère en général déterminer les niveaux d'énergie en commençant par étudier l'effet du champ cristallin sur un ensemble de n électrons d libres, pour calculer ensuite celui de l'interaction électrostatique : c'est le schéma du champ fort.

Le couplage spin-orbite est une perturbation plus faible qui, en général, subdivise les niveaux. Il fait intervenir un paramètre supplémentaire ζ.

Dans les cristaux ioniques tels que NiF_2, on peut, en première approximation, conserver le modèle du champ cristallin : on considère que les ions Ni^{2+} sont indépendants les uns des autres ; chaque ion est soumis à un champ cristallin dont la symétrie est celle du site de l'ion. Un certain nombre de propriétés physiques et plus particulièrement l'allure du spectre d'absorption optique dans la région comprise entre 5.000 et 35.000 cm^{-1}, s'interprètent, au moins en première approximation, dans le cadre d'un tel modèle.

Dans le premier paragraphe, nous rappellerons quelques résultats sur les niveaux de l'ion libre Ni^{2+}. Dans le second, nous indiquerons comment calculer les niveaux d'énergie de l'ion dans le cristal. La troisième partie aura trait aux règles de sélection pour l'absorption optique. Pour ces deux derniers sujets, nous mentionnerons les difficultés provenant de la proximité des ions Ni^{2+}.

A. NIVEAUX DE L'ION LIBRE.

Pour les niveaux d'énergie les plus bas, l'ion Ni^{2+} présente la configuration $3d^8$. Le nombre de ces niveaux est le même que pour la configuration $3d^2$. Formellement, le calcul de leur position relative est aussi le même pour les deux configurations, à un changement de signe près en ce qui concerne le couplage spin-orbite. La configuration d^2 laisse prévoir trois états singulets et deux états triplets, eux-mêmes subdivisés par le couplage spin-orbite. Les positions de ces niveaux [36(p.84,109,111)] sont indiquées sur le tableau V: l'interaction entre configurations est ici négligée dans le calcul du couplage spin-orbite.

Shenstone [37] a étudié le spectre d'émission de l'ion Ni^{2+}. Parmi les niveaux $3d^8$, seuls ont été identifiés ceux relatifs à ^3F, ^1D, ^3P et ^1G. Les nombres d'onde des premiers niveaux d'émission sont notés sur le tableau VI. Les valeurs admises pour B, C et ζ varient suivant les approximations faites [36(p.437),2,5] respectivement entre 1.030 et 1.084 cm^{-1}, 4.060 et 4.850 cm^{-1}, 603 et 668 cm^{-1}. Dans ces conditions, le niveau ^1S_o, non observé, se situe vers 51.000 cm^{-1}.

Tous les états $3d^8$ sont pairs, ainsi que les états $3d^7 4s$ immédiatement supérieurs. Le premier niveau impair observé correspond à $3d^7 4p$ et se situe vers 11.0000 cm^{-1}.

B. ETUDE DES NIVEAUX DANS LE CRISTAL.

Nous utiliserons en premier lieu l'approximation d'une

symétrie cubique pour l'environnement des ions Ni^{2+} et négligerons le couplage spin-orbite. Nous donnerons ensuite quelques indications sur l'influence des termes de symétrie orthorhombique et du couplage spin-orbite.

1. Approximation d'un environnement à symétrie cubique en l'absence de couplage spin-orbite.

Rappelons que cette approximation revient à considérer que les 6 ions F^- entourant chaque ion Ni^{2+} sont situés aux sommets d'un octaèdre régulier.

Ici encore, notons que la configuration $3d^8$ est équivalente à la configuration $3d^2$; on est amené à chercher les niveaux d'énergie de deux trous d dans une couche pleine. Les éléments de matrice à calculer sont les mêmes à quelques changements de signe ou de phase près.

L'ensemble des fonctions d'onde d'un trou d engendre la représentation $\Gamma_3+\Gamma_5$ (*) du groupe O_h [36(chap.9)]. Un tel trou a donc deux niveaux d'énergie, chacun étant associé à l'une des représentations. On prendra égale à zéro l'énergie correspondant à Γ_3 et on appellera Δ l'énergie de Γ_5. L'ensemble des deux trous présente trois niveaux d'énergie 0, Δ et 2Δ correspondant aux représentations $\Gamma_3\times\Gamma_3 = \Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3$, $\Gamma_3\times\Gamma_5 = \Gamma_4+\Gamma_5$ et $\Gamma_5\times\Gamma_5 = \Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$. De plus, il faut tenir compte du principe de Pauli en écrivant que la partie orbitale de la fonction d'onde est symétrique pour les états de spin 0 et antisymétrique pour les états de spin 1. On déduit l'existence pour l'énergie 0 d'un état triplet de spin $^3\Gamma_2$ et de deux états singulets $^1\Gamma_1+^1\Gamma_3$, pour l'énergie Δ de deux états triplets $^3\Gamma_4+^3\Gamma_5$

(*) La notation pour les représentations irréductibles est celle de Bouckaert et al. [38] .

$$^3F = 0 \quad \Rightarrow \begin{cases} ^3F_4 = 0 \\ ^3F_3 = 2\zeta \\ ^3F_2 = 7\zeta/2 \end{cases}$$

$$^1D = 5B + 2C \Rightarrow {}^1D_2 = 3B + 2C + \frac{3\zeta}{2}$$

$$^3P = 15B \Rightarrow \begin{cases} ^3P_2 = 15B + \zeta \\ ^3P_1 = 15B + 2\zeta \\ ^3P_0 = 15B + \frac{3\zeta}{2} \end{cases}$$

$$^1G = 15B + 2C \Rightarrow {}^1G_4 = 15B + 2C + \frac{3\zeta}{2}$$

$$^1S = 22B + 7C \Rightarrow {}^1S_0 = 22B + 7C + \frac{3\zeta}{2}$$

Tableau V - Positions des niveaux électroniques les plus bas ($3d^8$) pour l'ion Ni^{2+}. A gauche : positions calculées en l'absence de couplage spin-orbite. A droite : positions calculées compte tenu du couplage spin-orbite (mais en négligeant l'interaction entre configurations).

Configuration	Désignation	J	Position du niveau (cm^{-1})
$3d^8$	^3F	4	0,0
		3	1360,7
		2	2369,6
$3d^8$	^1D	2	14031,6
$3d^8$	^3P	2	16661,6
		1	16977,8
		0	17230,7
$3d^8$	^1G	4	23108,7
$3d^7(^4F)4s$	^5F	5	53703,7
⋮	⋮	⋮	⋮
$3d^7(^4F)4p$	^5F	5	110212,4
		⋮	⋮

Tableau VI - Nombres d'onde des premiers niveaux électroniques observés pour l'ion Ni^{2+}, d'après Shenstone [37].

et de deux états singulets $^1\Gamma_4+^1\Gamma_5$, et pour l'énergie 2Δ d'un état triplet $^3\Gamma_4$ et de trois états singulets $^1\Gamma_1+^1\Gamma_3+^1\Gamma_5$.

Dans le cadre de l'approximation utilisée, l'interaction électrostatique couple seulement les états de même spin appartenant à la même représentation. On peut calculer les énergies correspondantes à partir des coefficients de Racah précités. En fait, dans un cristal, les valeurs de ces coefficients doivent être modifiées[36 (p.303)], généralement diminuées, pour tenir compte du caractère covalent de la liaison couplant un ion métallique à ses voisins.

Les trois quantités Δ, B et C, apparaissent comme des paramètres qu'on ajuste au mieux pour rendre compte des résultats expérimentaux. On trouve que, pour un ion métallique donné, Δ dépend surtout de la nature des proches voisins et augmente lorsqu'on décrit la série I^-, Br^-, Cl^-, F^-, H_2O, NH_3, NO_2^-, CN^- [36 (p.309)]. Le calcul direct de Δ est assez difficile et la concordance des résultats expérimentaux et de ceux issus d'une théorie trop grossière s'est souvent révélée accidentelle. Cependant, on a pu dans certains cas [39], pour le composé $KNiF_3$ par exemple, obtenir un accord satisfaisant.

Dans le tableau VII figure l'énergie de chaque niveau ainsi que la combinaison linéaire des fonctions propres du hamiltonien relatif au champ cristallin seul, qui engendre une fonction propre du hamiltonien total liée à ce niveau[36(p.410)]. Les notations e et t se réfèrent respectivement aux états correspondant aux représentations Γ_3 et Γ_5 pour un seul trou.

2. Corrections dues au couplage spin-orbite et aux termes de symétrie orthorhombique.

Les ordres de grandeur de ces deux corrections sont en général voisins et il est difficile de les traiter séparément, si ce n'est pour dénombrer les niveaux.

Notons d'abord que, l'ion comportant un nombre pair d'électrons, il est inutile de prendre en considération le groupe double et que les états propres sont liés aux représentations d'un groupe d'espace ordinaire.

Les états singulets de spin présentent un moment cinétique de spin nul, attaché à la représentation Γ_1 du groupe cubique : chacun d'eux, sous l'effet du couplage spin-orbite, donne naissance à un seul état appartenant à la même représentation que celle de sa fonction d'onde orbitale. Les états triplets de spin présentent un moment cinétique de spin 1, attaché à la représentation Γ_4 de O_h. Chaque état triplet de spin, lié à une représentation Γ_i pour la fonction d'onde orbitale, se sépare lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite en autant de niveaux qu'il y a de représentations irréductibles de O_h contenues dans le produit $\Gamma_4 \times \Gamma_i$, soit :

pour ${}^3\Gamma_2$: $\Gamma_4 \times \Gamma_2 = \Gamma_5$, cet état reste triplement dégénéré ;

pour ${}^3\Gamma_4$: $\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$;

pour ${}^3\Gamma_5$: $\Gamma_4 \times \Gamma_5 = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$.

Liehr et Balhausen [40] ont procédé au calcul complet des positions des niveaux d'énergie dans le cas d'une symétrie O_h pour la configuration $3d^8$. Ils montrent en particulier que

ENERGIE	FONCTION D' ONDE
$W({}^3\Gamma_2) = 0$	$\Psi({}^3\Gamma_2) = \Psi({}^3\Gamma_2(e^2))$
$W({}^3\Gamma_5) = \Delta$	$\Psi({}^3\Gamma_5) = \Psi({}^3\Gamma_5(et))$
$W({}^3\Gamma_{4a}) = \frac{15B+3\Delta-\sqrt{(9B-\Delta)^2+144B^2}}{2}$ $W({}^3\Gamma_{4b}) = \frac{15B+3\Delta+\sqrt{(9B-\Delta)^2+144B^2}}{2}$	$\Psi({}^3\Gamma_{4a}) = \cos\theta_4 \Psi({}^3\Gamma_4(et)) - \sin\theta_4 \Psi({}^3\Gamma_4(t^2))$ $\Psi({}^3\Gamma_{4b}) = \sin\theta_4 \Psi({}^3\Gamma_4(et)) + \cos\theta_4 \Psi({}^3\Gamma_4(t^2))$ avec $\operatorname{tg}\theta_4 = \frac{12B+\Delta-W({}^3\Gamma_{4a})}{6B}$
$W({}^1\Gamma_4) = 12B+2C+\Delta$	$\Psi({}^1\Gamma_4) = \Psi({}^1\Gamma_4(et))$
$W({}^1\Gamma_{1a}) = \frac{34B+9C+2\Delta-\sqrt{(2B+C+2\Delta)^2+24(2B+C)^2}}{2}$ $W({}^1\Gamma_{1b}) = \frac{34B+9C+2\Delta-\sqrt{(2B+C+2\Delta)^2+24(2B+C)^2}}{2}$	$\Psi({}^1\Gamma_{1a}) = \cos\theta_1 \Psi({}^1\Gamma_1(e^2)) - \sin\theta_1 \Psi({}^1\Gamma_1(t^2))$ $\Psi({}^1\Gamma_{1b}) = \sin\theta_1 \Psi({}^1\Gamma_1(e^2)) + \cos\theta_1 \Psi({}^1\Gamma_1(t^2))$ avec $\operatorname{tg}\theta_1 = \frac{16B+4C-W({}^1\Gamma_{1a})}{\sqrt{6}(2B+C)}$
$W({}^1\Gamma_{3a}) = \frac{17B+4C+2\Delta-\sqrt{(B+2\Delta)^2+48B^2}}{2}$ $W({}^1\Gamma_{3b}) = \frac{17B+4C+2\Delta+\sqrt{(B+2\Delta)^2+48B^2}}{2}$	$\Psi({}^1\Gamma_{3a}) = \cos\theta_3 \Psi({}^1\Gamma_3(e^2)) - \sin\theta_3 \Psi({}^1\Gamma_3(t^2))$ $\Psi({}^1\Gamma_{3b}) = \sin\theta_3 \Psi({}^1\Gamma_3(e^2)) + \cos\theta_3 \Psi({}^1\Gamma_3(t^2))$ avec $\operatorname{tg}\theta_3 = \frac{W({}^1\Gamma_{3a})-8B-2C}{2\sqrt{3}B}$
$W({}^1\Gamma_{5a}) = \frac{17B+4C+3\Delta-\sqrt{(B+\Delta)^2+48B^2}}{2}$ $W({}^1\Gamma_{5b}) = \frac{17B+4C+3\Delta+\sqrt{(B+\Delta)^2+48B^2}}{2}$	$\Psi({}^1\Gamma_{5a}) = \cos\theta_5 ({}^1\Gamma_5(et)) - \sin\theta_5 \Psi({}^1\Gamma_5(t^2))$ $\Psi({}^1\Gamma_{5b}) = \sin\theta_5 ({}^1\Gamma_5(et)) + \cos\theta_5 \Psi({}^1\Gamma_5(t^2))$ avec $\operatorname{tg}\theta_5 = \frac{8B+2C+\Delta-W({}^1\Gamma_{5a})}{2\sqrt{3}B}$

Tableau VII - Energies et fonctions propres pour une configuration $3d^8$ dans un champ cristallin de symétrie cubique, en l'absence de couplage spin-orbite.

l'ordre et la séparation des niveaux issus de $^3\Gamma_4$ dépendent beaucoup des paramètres de champ cristallin et d'interaction électrostatique : les valeurs de ces paramètres sont en effet telles que l'angle θ_4 défini dans le tableau VII est élevé, ce qui signifie que l'interaction entre les fonctions $\psi[^3\Gamma_4(t^2)]$ et $\psi[^3\Gamma_4(et)]$ est importante. Les états singulets de spin sont assez peu affectés par l'interaction spin-orbite, s'ils sont suffisamment éloignés des niveaux triplets, ce qui,nous le verrons,est assez bien réalisé dans NiF_2, tout au moins pour les états identifiables sans ambiguité.

On passe des axes de symétrie d'ordre 4 du cube (notés X'X, Y'Y et Z'Z) aux axes de symétrie orthorhombique (notés x'x, y'y et z'z) par le changement de variables : $x = X$, $y = (Y-Z)/\sqrt{2}$, $z = (Y+Z)/\sqrt{2}$.

Le tableau VIII représente la table des caractères du groupe D_{2h} ainsi que des fonctions formant des bases de représentations irréductibles de D_{2h}. De plus, on a indiqué quelles représentations irréductibles de D_{2h} engendre chaque représentation irréductible de O_h. Enfin, on a construit des bases des premières à partir de bases des secondes.

Sur le tableau IX on montre comment se séparent les niveaux sous l'action du couplage spin-orbite seul, de la perturbation due aux termes de symétrie orthorhombique seule et des deux simultanément. On note que le niveau fondamental $^3\Gamma_2$ n'est subdivisé ni sous l'action du couplage spin-orbite seul, ni sous celle de la perturbation orthorhombique seule/.La séparation, qui n'apparaît que si l'on tient compte de l'une et de l'autre, est faible. On la calcule aisément en faisant

intervenir le hamiltonien de spin de Moriya, défini au chapitre précédent : en l'absence de toute orientation relative des spins (c'est-à-dire à haute température) et d'un champ magnétique extérieur, la perturbation appliquée au niveau fondamental s'écrit:

$$H_{orth} = D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] - E\left[S_x^2 - S_y^2\right] \quad (*) .$$

D'où les trois niveaux b_{1g}, a_{1g} et a_{2g} d'énergies respectives : $-\frac{2D}{3}$, $\frac{D}{3}-E$ et $\frac{D}{3}+E$, soit -2,65, -0,33 et 3 cm^{-1} (**).

La position de certains niveaux excités a été calculée par Ferguson et al.[7] pour l'ion Ni^{2+} dans MgF_2 : la symétrie du site est la même que pour NiF_2 et les distances entre ions sont voisines dans MgF_2 et NiF_2. Il s'ensuit que les paramètres d'interaction sont voisins. Seuls ont été publiés les résultats pour les niveaux triplets de spin $^3\Gamma_{4a}$, $^3\Gamma_{4b}$ et $^3\Gamma_5$. Le calcul complet des niveaux est assez long, puisque, toutes les dégénérescences étant levées, on se trouve en présence de 45 niveaux d'énergies différentes qui se répartissent parmi les 4 représentations irréductibles paires du groupe orthorhombique (15 a_{1g}, 10 a_{2g}, 10 b_{1g}, 10 b_{2g}). Cependant, nous verrons au chapitre V qu'il est possible de faire un calcul approximatif pour évaluer les positions relatives de la plupart des niveaux singulets de spin.

(*) Le terme en S(S+1) ne figure pas dans la formulation de Moriya; il a pour seul effet d'ajouter une quantité constante dans l'expression de l'énergie.

(**) Par la suite, nous adopterons le plus souvent le cm^{-1} comme unité d'énergie et écrirons parfois indifféremment : nombre d'onde, énergie ou fréquence.

base	représentation	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	σ_z	σ_y	σ_x
z^2	a_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
xyz	a_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
xy	a_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
z	a_{2u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
xz	b_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
y	b_{1u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
yz	b_{2g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
x	b_{2u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

$$X = x \quad ; \quad Y = \frac{1}{\sqrt{2}}(z+y) \quad ; \quad Z = \frac{1}{\sqrt{2}}(z-y)$$

$\Gamma_1 \longrightarrow a_1g$, $\Gamma_1' \longrightarrow a_1u$ $\qquad$ $\Psi(a_1g) = \Psi(\Gamma_1)$

$\Gamma_2 \longrightarrow b_2g$; $\Gamma_2' \longrightarrow b_2u$ $\qquad$ $\Psi(b_2g) = \Psi(\Gamma_2)$

$$\begin{cases} \Gamma_3 \longrightarrow a_1g + b_2g \\ \Gamma_3' \longrightarrow a_1u + b_2u \end{cases} \qquad \begin{cases} \Psi(a_1) = -\frac{\theta}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon \\ \Psi(b_2) = -\frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{\varepsilon}{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Gamma_4 \longrightarrow a_2g + b_1g + b_2g \\ \Gamma_4' \longrightarrow a_2u + b_1u + b_2u \end{cases} \qquad \begin{cases} \Psi(b_2) = U \\ \Psi(a_2) = \frac{W+V}{\sqrt{2}} \end{cases} , \quad \Psi(b_1) = \frac{V-W}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{cases} \Gamma_5 \longrightarrow a_1g + a_2g + b_1g \\ \Gamma_5' \longrightarrow a_1u + a_2u + b_1u \end{cases} \qquad \begin{cases} \Psi(a_1) = \xi \\ \Psi(a_2) = \frac{\zeta - \eta}{\sqrt{2}} \end{cases} \qquad \Psi(b_1) = \frac{\zeta + \eta}{\sqrt{2}}$$

Tableau VIII - Caractères des représentations irréductibles de D_{2h} . Décomposition de représentations irréductibles de O_h en représentations irréductibles de D_{2h} . Construction des bases de ces dernières à partir des bases de représentations standards de O_h .

Pour Γ_3 $\begin{cases} \theta = 3z^2 - R^2 \\ \varepsilon = x^2 - y^2 \end{cases}$ $\qquad$ Pour Γ_4' $\begin{cases} U = X \\ V = Y \\ W = Z \end{cases}$ $\qquad$ Pour Γ_5 $\begin{cases} \xi = YZ \\ \eta = ZX \\ \zeta = XY \end{cases}$

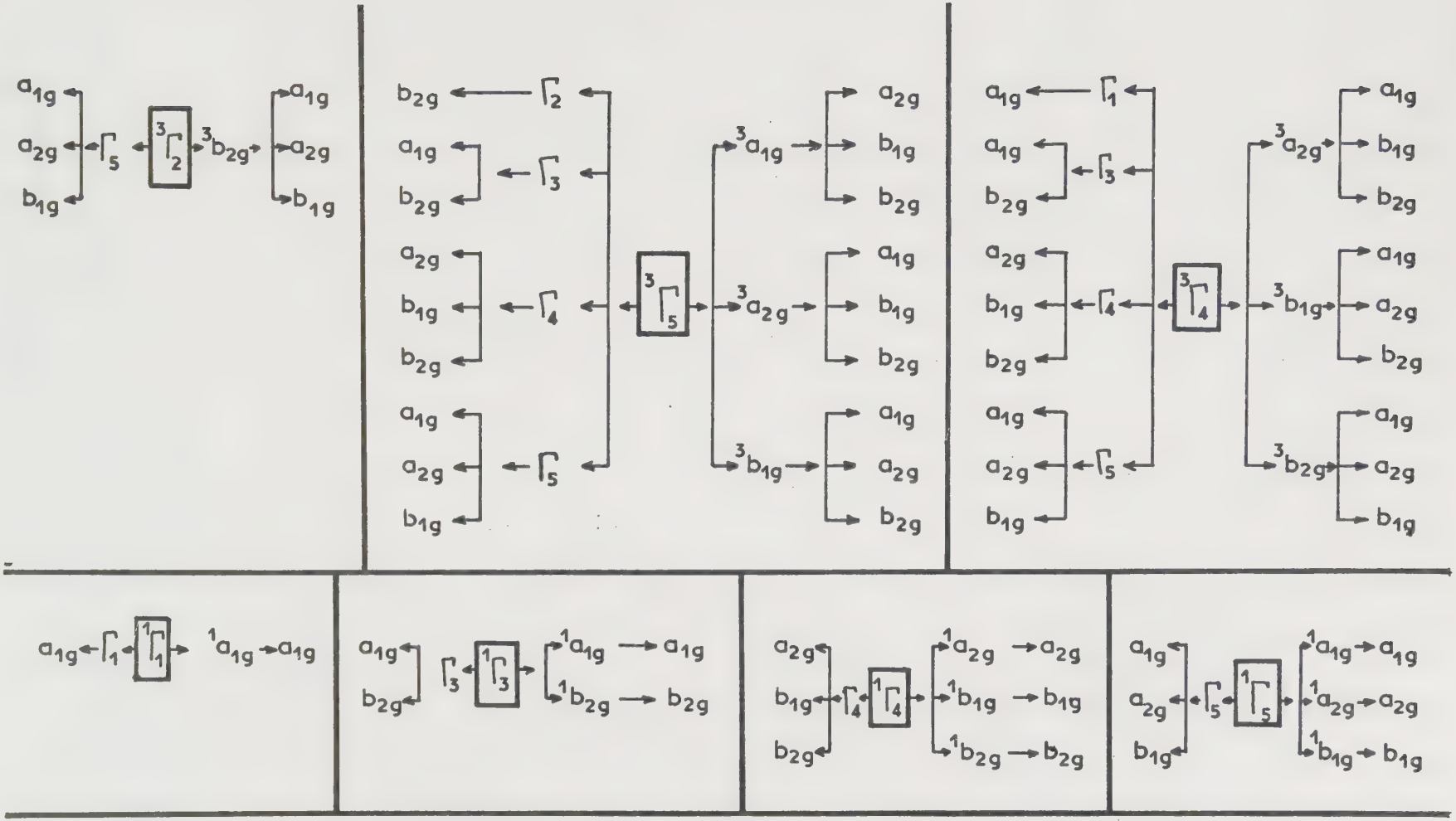


Tableau IX - Décomposition des niveaux sous l'action des termes de symétrie orthorhombique et du couplage spin-orbite.
Vers la gauche on a représenté l'action successive du couplage spin-orbite et des termes de symétrie orthorhombique. Vers la droite on a inversé cet ordre.
L'ordre des niveaux n'est pas respecté.

3. Autres interactions.

a) Interactions entre ions voisins ; niveaux excitoniques.

Nous avons jusqu'à présent négligé l'interaction entre ions Ni^{2+}. L'interaction entre sites a été observée depuis longtemps, dans le rubis par exemple, où l'on constate qu'une augmentation de la concentration en ions Cr^{3+} fait apparaître dans le spectre d'absorption de nouvelles raies dues à des paires d'ions voisins [42].

Dans NiF_2, le problème est plus compliqué. Pour tenir compte de la périodicité du réseau, on peut introduire un formalisme d'excitons. Un tel formalisme a déjà été utilisé dans l'étude de MnF_2, FeF_2 et $KMnF_3$ [43 à 49]. Cependant on ignore la forme des courbes de dispersion des bandes d'excitons. On pense seulement que l'énergie varie peu avec le vecteur d'onde [43]. En l'état actuel des théories, il semble que la considération d'états excitoniques du cristal, si elle est plus satisfaisante pour l'esprit, n'améliore pas les connaissances qu'on peut avoir sur les niveaux d'énergie dans le cristal. L'interaction entre excitons, due à l'existence de deux sites Ni^{2+} différents dans chaque maille, peut expliquer certaines structures fines du spectre d'absorption, mais cette structure s'interprète aussi dans un modèle simple à deux ions [50,51,52].

Enfin, le modèle excitonique évite l'apparente non-conservation du vecteur d'onde lorsque l'on considère les processus d'absorption de la lumière avec absorption ou émission de phonons ou de magnons de vecteurs d'onde non situés au centre de la zone de Brillouin.

b) Echange antiferromagnétique.

A basse température, l'énergie d'échange entre ions magnétiques appartenant à deux sous-réseaux différents est considérable. Pour le niveau fondamental, on peut, en première approximation, utiliser un formalisme de champ moléculaire. Pour un ion, le niveau $^3\Gamma_2$, pratiquement dégénéré dans l'état paramagnétique, est séparé en trois niveaux correspondant à des valeurs -1, 0 et +1 de la projection du spin sur le champ moléculaire : l'écart entre ces niveaux s'écrit [50] :

$$\delta = g\beta H_{eff} = \frac{3\ kT_N}{S+1}$$

où k est la constante de Boltzmann,

ce qui correspond à environ 77 cm^{-1}.

On voit que cette valeur est très importante, comparée à l'écart entre niveaux en l'absence d'échange : à basse température, le niveau fondamental va s'abaisser. D'autre part, il n'est plus décrit par une fonction d'onde appartenant à l'une des représentations a_{1g}, a_{2g} ou b_{1g} mais par une de leurs combinaisons linéaires.

Dans l'état paramagnétique ($T > 73{,}2°K$), l'écart entre les niveaux a_{1g}, a_{2g} et b_{1g} est faible devant kT : ces trois niveaux sont donc également peuplés. Au contraire, dans l'état magnétique, seul le niveau fondamental est peuplé, tout au moins lorsque la température est nettement inférieure à T_N.

c) Couplage avec phonons et magnons.

Nous verrons au chapitre IV que les spectres d'absorption

observés présentent une structure fine très riche. Cette structure s'interprète par l'émission de magnons ou de phonons accompagnant la transition de l'état fondamental électronique vers un état excité.

Il existe en général plusieurs types de magnons ou de phonons pouvant intervenir, et l'on observe de plus des processus"polyphonons"ou"polymagnons", d'où le grand nombre de pics d'absorption liés à la même transition électronique. Enfin, à température élevée, il peut y avoir absorption de magnons ou de phonons, d'où une structure en principe encore enrichie : en fait, un tel phénomène s'observe rarement et l'on assiste généralement à un "brouillage" de la structure fine lorsque l'ordre des grandeurs des énergies des quanta qui interviennent n'est pas très supérieur à kT.

C. REGLES DE SELECTION POUR L'ABSORPTION DU RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE.

1. Transitions dipolaires électriques, transitions dipolaires magnétiques.

La probabilité de transition d'un état $|1\rangle$ vers un état $|2\rangle$ avec absorption ou émission d'un photon de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de polarisation $\vec{p}$ est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice A [36 (p.57)] :

$$A = \langle 2|\vec{p}.\vec{R} + \frac{1}{2mN}(\vec{k}\wedge\vec{p}).(\vec{L}+2\vec{S}) + \frac{1}{2}i(\vec{k}.\vec{R}).(\vec{p}.\vec{R})|1\rangle$$

où $\vec{R} = \sum \vec{r}_j$, $\vec{r}_j$ définissant la position du $j^{ième}$ électron.

de l'atome ; $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont les opérateurs de moment orbital et de spin de l'ensemble de ces électrons ; m désigne la masse de l'électron, N la fréquence de la radiation ; $i^2 = -1$.

Le premier terme contribue aux transitions dipolaires électriques. L'opérateur correspondant se transforme comme un vecteur polaire.

Le deuxième terme contribue aux transitions dipolaires magnétiques. L'opérateur correspondant se transforme comme un vecteur axial. On voit facilement qu'il intervient dans ce terme un facteur numérique h/2mc (h désignant la constante de Planck, et c la vitesse de la lumière), toujours faible devant le rayon atomique qui représente l'ordre de grandeur maximum du terme dipolaire électrique. L'intensité d'une transition dipolaire magnétique n'est donc jamais élevée.

Le troisième terme représente la contribution aux transitions quadrupolaires électriques : il est en général négligeable, les longueurs d'onde étant beaucoup plus élevées que le rayon atomique.

On note qu'en lumière polarisée c'est la direction (définie par $\vec{p}$) du champ électrique de la radiation qui intervient dans les transitions dipolaires électriques, et la direction (définie par $\vec{k} \wedge \vec{p}$) du champ magnétique dans les transitions dipolaires magnétiques. Pour un cristal anisotrope, on distinguera les deux types de transitions en déterminant si l'absorption optique dépend de la direction du champ électrique ou du champ magnétique. Avec un cristal uniaxial, par exemple, on étudiera les spectres α, σ et π ; l'indice α se rapporte à une direction de propagation parallèle à l'axe

optique $\langle c \rangle$; les indices σ et π , relatifs à une direction de propagation perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$ correspondent respectivement à une polarisation perpendiculaire et parallèle à $\langle c \rangle$. Dans une transition dipolaire électrique les spectres α et σ coïncident. Dans une transition dipolaire magnétique, les spectres α et π coïncident.

Si Γ_e et Γ_m sont les représentations attachées aux opérateurs de transition dipolaire électrique et magnétique, Γ_1 et Γ_2 les représentations correspondant aux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ on pourra observer une transition dipolaire électrique lorsque $\Gamma_1 \times \Gamma_e$ contient Γ_2, une transition dipolaire magnétique lorsque $\Gamma_1 \times \Gamma_m$ contient Γ_2.

2. Transitions entre niveaux issus d'une configuration $3d^n$ dans un champ cristallin présentant un centre de symétrie.

Il existe alors deux types de représentations, les représentations paires et les représentations impaires. L'opérateur $\vec{R}$ est impair ; par contre, l'opérateur $(\vec{L}+2\vec{S})$ est pair.

Toutes les fonctions d'onde présentent une symétrie par inversion. Les transitions dipolaires électriques sont donc interdites. Par contre, certaines transitions dipolaires magnétiques sont permises.

Expérimentalement on observe le plus souvent des transitions dipolaires électriques : ces transitions ne peuvent s'expliquer que si l'on fait intervenir des perturbations levant la symétrie par inversion des fonctions d'onde. Nous étudierons ces perturbations au paragraphe suivant.

Dans le présent paragraphe, nous considérerons seulement les transitions dipolaires magnétiques en nous plaçant d'abord dans l'approximation d'une symétrie cubique en l'absence de couplage spin-orbite et en introduisant successivement les termes de symétrie orthorhombique et le couplage spin-orbite, ce qui aura pour effet d'augmenter le nombre des transitions possibles.

a) Symétrie cubique en l'absence de couplage spin-orbite.

Cette approximation est assez grossière : elle néglige les effets de polarisation, pourtant expérimentalement très sensibles.

L'état fondamental est $^3\Gamma_2$. Dans l'approximation considérée, le spin est un bon nombre quantique. Une transition dipolaire magnétique se fait avec conservation du spin. L'opérateur $\vec{L}+2\vec{S}$ a les mêmes éléments de matrice que l'opérateur $\vec{L}$. L'opérateur dipolaire magnétique appartient à la représentation Γ_4. On n'observera de transitions que vers les états de spin 1, appartenant à la représentation $\Gamma_2 \times \Gamma_4 = \Gamma_5$. La seule transition dipolaire magnétique permise est donc la transition vers l'état $^3\Gamma_5$. Le caractère dipolaire magnétique de la transition $^3\Gamma_2 \rightarrow {}^3\Gamma_5$ a déjà été fréquemment observé [53].

b) Orthorhombie en l'absence de couplage spin-orbite.

Ici s'introduisent les effets de polarisation. Pour un champ magnétique parallèle à $\langle c \rangle$ (spectre σ), l'opérateur moment dipolaire magnétique appartient à la représentation a_{2g} ; pour un champ magnétique perpendiculaire à $\langle c \rangle$ (spectres

α et π), l'opérateur appartient à la représentation $b_{1g}+b_{2g}$ (*).

L'état fondamental est du type $^3b_{2g}$. D'où les règles de sélection [7] :

$$^3b_{2g} \longrightarrow {}^3b_{1g} \quad \text{spectre } \sigma ,$$

$$^3b_{2g} \longrightarrow {}^3a_{1g}, {}^3a_{2g} \quad \text{spectres } \alpha \text{ et } \pi .$$

Parmi les trois niveaux issus de $^3\Gamma_5$, deux ($^3a_{1g}$ et $^3a_{2g}$) apparaissent dans les spectres α et π, le troisième ($^3b_{1g}$) dans le spectre σ.
Parmi les trois niveaux issus de $^3\Gamma_4$, l'un ($^3b_{2g}$) n'est pas mis en évidence, un autre ($^3a_{2g}$) l'est dans les spectres α et π, et le troisième ($^3b_{1g}$) dans le spectre σ.

c) Orthorhombie en présence de couplage spin-orbite.

Le spin n'est plus conservé, un très grand nombre de transitions deviennent possibles. L'état fondamental s'écrit $a_{1g}+a_{2g}+b_{1g}$. En effet, à haute température, on ne sépare pas les trois niveaux, car les populations sont voisines, et à basse température ces trois états sont mélangés sous l'influence du champ moléculaire.

Les niveaux a_{1g}, a_{2g}, b_{2g} s'observent dans les spectres α, π et σ, le niveau b_{1g} dans les spectres α et π.

(*) Pour un site donné, les directions de polarisation correspondant à b_{1g} et b_{2g} ne sont pas équivalentes ; mais lorsqu'on passe d'un site à l'autre, les directions correspondant à b_{1g} et b_{2g} se permutent.

Le couplage spin-orbite permet en particulier d'expliquer les transitions dipolaires magnétiques vers les niveaux singulets. En toute rigueur, les règles de sélection énoncées plus haut sont inchangées, mais on peut prévoir la plus ou moins grande intensité des raies. On obtient des règles de sélection approchées en négligeant l'effet du couplage spin-orbite sur l'état fondamental mais non sur l'état excité qui se couple avec un triplet de spin voisin : en d'autres termes, cette approximation décrit une transition depuis l'état fondamental par l'intermédiaire d'un état virtuel, triplet de spin, proche de l'état excité final.

3. Transitions mettant en jeu des perturbations levant la symétrie par inversion.

Ces perturbations mélangent les états $3d^n$ avec des états excités de plus haute énergie. Dans le cas particulier de Ni^{2+}, ces états sont par exemple du type $3d^7 4p$.

Nous envisagerons deux types de perturbations impaires : les vibrations de réseau et les ondes de spin, et nous étudierons les transitions dipolaires électriques qu'elles rendent possibles.

a) Interaction avec les vibrations de réseau.

Le champ cristallin n'est sensiblement modifié que pour les déplacements des ions F^- voisins. On se bornera donc à l'étude des vibrations de motif $NiF_6^{=}$; l'espace vectoriel des déplacements de ces ions, autres qu'une translation de l'ensemble, engendre la représentation:

$$3a_{1g}+a_{1u}+2a_{2g}+3a_{2u}+2b_{1g}+3b_{1u}+2b_{2g}+2b_{2u}$$

du groupe D_{2h}.

Le couplage avec les modes impairs a_{1u}, a_{2u}, b_{1u} et b_{2u}, lève la symétrie par réflexion et permet des transitions dipolaires électriques.

Parmi les modes du motif $NiF_6^{=}$, on peut chercher ceux pour lesquels deux ions F^- équivalents appartenant à deux mailles élémentaires différentes ont des déplacements identiques. On trouve :

$$2a_{1g}+a_{2g}+2a_{2u}+b_{1g}+2b_{1u}+b_{2g}+2b_{2u} \quad .$$

Ces modes peuvent être mis en correspondance avec les vibrations du réseau à $\vec{K} = 0$ [7]. Au mode A_{2u} on associera un mode a_{2u} ; aux modes E_u des modes b_{1u} et b_{2u} ; aux modes B_{1u} des modes a_{2u}. On peut donc espérer observer des transitions accompagnées de l'émission d'un des phonons mis en évidence par spectrométrie infra-rouge, puisque ceux-ci peuvent être associés à des modes propres du motif. Encore faut-il, cependant, qu'il existe des points de la zone de Brillouin proches du centre où la densité d'états soit élevée.

Par contre, un mode tel que a_{1u} définit nécessairement des déplacements différents pour deux ions F^- équivalents appartenant à deux mailles voisines ; s'il lui correspond un mode de vibration de réseau, celui-ci a un vecteur d'onde non nul : plus précisément la composante k_z de ce vecteur d'onde est égale à $\pm\pi/c$. Le phonon a_{1u} émis ne sera pas l'un de ceux observés par spectrométrie infra-rouge.

Si l'on néglige le couplage spin-orbite, les transitions avec émission d'un phonon n'ont lieu qu'entre niveaux de même spin. On ne peut donc dans cette approximation observer de

transitions par absorption optique que vers les niveaux issus de $^3\Gamma_4$ et $^3\Gamma_5$. Le tableau X indique les transitions permises et les polarisations attendues.

Si le couplage spin-orbite devient important, l'approximation n'est plus valable.

Lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite, on trouve un très grand nombre de transitions possibles, ainsi que le montre le tableau XI.

Ici encore, on peut utiliser l'approximation dans laquelle on néglige l'effet du couplage spin-orbite sur l'état fondamental. Dans ces conditions, en toute rigueur, les règles de sélection sont encore celles du tableau XI ; mais on peut, dans les transitions vers un état de spin 0, prévoir les intensités relatives pour les différentes vibrations émises possibles, connaissant la symétrie de l'état de spin 1 le plus proche.

Enfin, dans l'état magnétique, la quantification de la direction des spins suivant une direction définie, introduit une anisotropie distinguant l'axe $\langle a \rangle$ parallèle à la direction d'alignement des spins de l'axe du plan (0,0,1) perpendiculaire à cette direction. Cet effet, qu'on discutera dans le chapitre V, sera grand pour les transitions vers les états de spin 0 qui ne sont rendues possibles qu'à cause du couplage spin-orbite. Il devrait apparaître aussi dans les transitions dipolaires magnétiques vers ces états.

Niveau électronique excité / Vibration émise	$^3a_{1g}$ ($^3\Gamma_5$)	$^3a_{2g}$ ($^3\Gamma_4$ et $^3\Gamma_5$)	$^3b_{1g}$ $^3\Gamma_4$ et $^3\Gamma_5$	$^3b_{2g}$ $^3\Gamma_4$
a_{1u}	σ, α	σ, α	π	interdit
a_{2u}	σ, α	σ, α	interdit	π
b_{1u}	π	interdit	σ, α	σ, α
b_{2u}	interdit	π	σ, α	σ, α

Tableau X - Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques avec émission d'un phonon vers les niveaux triplets de spin. Le couplage spin-orbite est négligé.

Niveau électronique excité / Vibration émise	a_{1g}	a_{2g}	b_{1g}	b_{2g}
a_{1u}	α, σ, π	α, σ, π	α, σ	α, σ, π
a_{2u}	α, σ, π	α, σ, π	α, σ, π	α, σ
b_{1u}	α, σ	α, σ, π	α, σ, π	α, σ, π
b_{2u}	α, σ, π	α, σ	α, σ, π	α, σ, π

Tableau XI - Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques avec émission d'un phonon, compte tenu du couplage spin-orbite.

b) Interaction avec les ondes de spin.

Dans les transitions avec émission d'une onde de spin, il n'est pas nécessaire de tenir compte du couplage spin-orbite. Dans un tel processus un ion est excité vers un état de spin 0, d'où une variation de -1 à 0 de la projection de son spin, tandis que la projection du spin d'un ion voisin du sous-réseau opposé croît de 0 à +1 par émission d'une onde de spin : la projection de l'ensemble ne change pas.

Dans les transitions de ce type vers des états de spin 0, on n'observera pas l'anisotropie signalée au paragraphe précédent, d'où un moyen de distinguer les bandes correspondant à l'émission d'un phonon de celles où un magnon est émis.

La connaissance des modes de magnons localisés sur une maille élémentaire centrée sur un ion Ni^{2+}, contenant cet ion et ses 8 voisins de spin opposé, permet d'énoncer des règles de sélection. La symétrie est D_{4h}. Si l'on ne tient pas compte de l'anisotropie due au couplage spin-orbite, l'espace vectoriel associé aux phases des oscillations des spins des 8 ions Ni^{2+} voisins antiferromagnétiques d'un ion Ni^{2+} donné, a pour représentation : $A_{1G}+A_{2U}+B_{1U}+B_{2G}+E_G+E_U$. Seuls sont à retenir les modes impairs $A_{2U}+B_{1U}+E_U$. Aux modes A_{2U} et B_{1U} correspondent des modes a_{2u} du groupe D_{2h} ; au mode E_U des modes b_{1u} et b_{2u}. Le calcul fournit les règles de sélection indiquées dans le tableau XII. Ces représentations des modes de magnons localisés n'ont de sens que loin du centre de la zone de Brillouin ; près du centre, l'anisotropie joue un rôle important : sans elle, la fréquence des ondes de spin y serait nulle.

Les règles de sélection énoncées concernent pratiquement les magnons de vecteurs d'onde dont les extrémités sont situées en bord de zone. Pour que l'absorption optique soit notable, il faut de plus une très forte densité d'états de magnons en ces points. Ce problème sera discuté au chapitre V.

4. Conclusion.

Nous avons énuméré les transitions optiques les plus probables et avons énoncé les règles de sélection qu'on pouvait attendre. Il est évident qu'on pourrait considérer d'autres possibilités, mais qui correspondraient à des intensités beaucoup plus faibles : transitions dipolaires magnétiques avec émission de phonons, transitions avec émission de plusieurs quanta. Il n'y a pas de difficulté de principe à établir, pour ces cas plus compliqués, des règles de sélection. Cependant, dans les processus à plusieurs particules, il devient très difficile, étant donné la multiplicité des cas possibles, de vérifier expérimentalement les prévisions théoriques.

Niveau électronique excité / magnon émis	a_{1g}	a_{2g}	b_{1g}	b_{2g}
a_{2u}	α, σ	α, σ	interdit	π
b_{1u}	π	interdit	α, σ	α, σ
b_{2u}	interdit	π	α, σ	α, σ

Tableau XII - Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques avec émission d'un magnon.

Chapitre III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Les spectres de transmission optique s'étudient en fonction de divers paramètres : orientation du cristal par rapport à la polarisation de la lumière, température, champ magnétique, contrainte uniaxiale. Nous consacrerons deux paragraphes aux dispositifs expérimentaux : le premier décrit le spectromètre et le second traite du conditionnement des échantillons.

A. SPECTROMETRE.

Si l'on excepte quelques mesures de routine ou de contrôle au moyen d'appareils commerciaux, nous avons toujours utilisé un spectromètre monté au laboratoire. L'ensemble disperseur est constitué par un monochromateur à réseau. Le cristal est éclairé en lumière monochromatique, ce qui évite les phénomènes parasites de fluorescence. En outre, la plupart des mesures se font à basse température ; il est donc avantageux de ne concentrer qu'une faible énergie lumineuse sur le cryostat : la consommation de fluide cryogénique n'augmente alors que de façon négligeable sous éclairement.

A la sortie du monochromateur, le faisceau est, si besoin, polarisé puis séparé en deux parties : l'une sert de référence et l'autre est focalisée sur l'échantillon qu'elle traverse. On mesure et on enregistre le rapport des deux intensités.

1. Monochromateur.

Le montage est du type Ebert-Fastie [54,55,56]. La fente d'entrée se trouve dans le plan focal d'un premier miroir sphérique qui réfléchit la lumière sur un réseau plan par réflexion. Le faisceau provenant du réseau est de nouveau focalisé par un second miroir sphérique sur la fente de sortie. Les deux miroirs sont de même rayon de courbure ρ et concentriques. L'intersection du plan du réseau et du plan de symétrie est approximativement dans le plan des fentes. Le système est symétrique. Le schéma de l'ensemble est représenté sur la figure 7. Les fentes sont courbes : elles sont circulaires, de même rayon, situées sur un cercle dont l'axe coïncide avec l'axe optique du monochromateur. Le montage Ebert-Fastie minimise les aberrations géométriques.

La longueur d'onde λ se calcule dans l'ordre k par la formule

$$2a \sin \theta \cos i = k\lambda \quad ,$$

où a est la distance séparant deux traits successifs du réseau et où θ et i sont les angles précisés sur la figure 7.

Le rayon de courbure des miroirs est de 3,2 m. Les réseaux utilisés (BAUSCH & LOMB) comportent 1200 traits par millimètre, gravés sur une surface carrée de 102 mm de côté. La résolution théorique dans le premier ordre est donc : 102x1200 ~ 125000 ; la résolution indiquée par le constructeur est de 90% de la résolution théorique, soit 110000 dans le premier ordre.

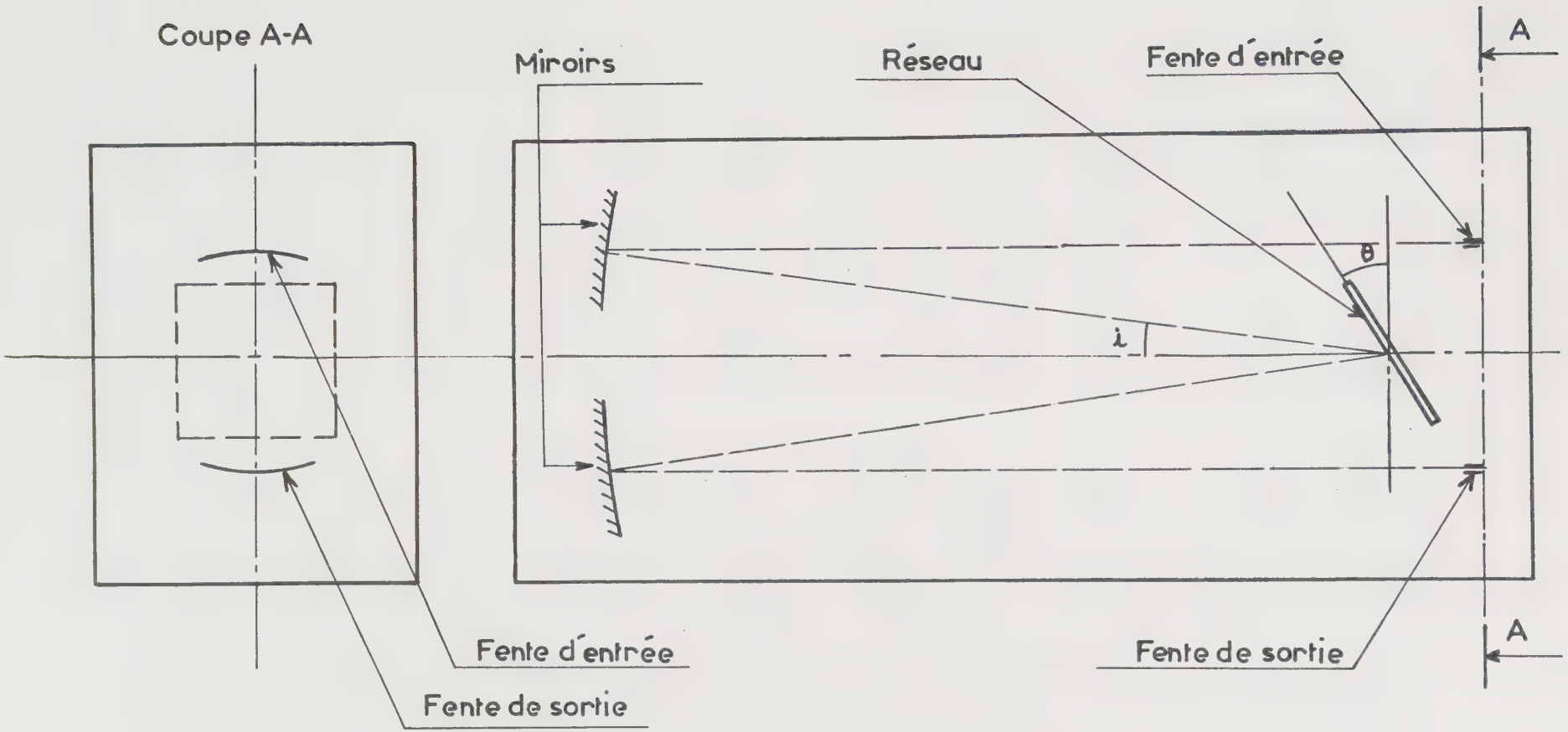


Figure 7 - Schéma du système optique du monochromateur à réseau.

Dans les cas pratiques, la résolution est limitée par la largeur des fentes, elle-même dictée par des considérations d'énergie lumineuse. Les meilleures conditions d'utilisation sont définies pour des largeurs pratiquement égales des fentes d'entrée et de sortie. Si x est cette largeur commune, la résolution R s'écrit :

$$R = \frac{\sin\theta.\cos i}{\cos(\theta-i)}\,\frac{\rho}{x} = \frac{k\lambda}{a\cos(\theta-i)}\,\frac{\rho}{2x}$$

A titre d'exemple, dans l'ordre 2, pour $\lambda = 0{,}45\ \mu$ et $x = 75\ \mu$ on trouve R = 26.000. Ces valeurs correspondent à une condition expérimentale fréquemment rencontrée : on pourra, dans la région spectrale considérée ici, séparer deux raies dont les nombres d'onde diffèrent d'environ 1 cm^{-1}.

L'ouverture est limitée par les dimensions du réseau ; elle est voisine de $4{,}5.10^{-3}$ stéradian.

La hauteur des fentes peut atteindre 5 cm, mais pratiquement elle ne dépasse jamais 6 à 8 mm, et, le plus souvent, on se contente de 2 ou 3 mm, ceci en raison des faibles dimensions des échantillons utilisés et de la nécessité de polariser la lumière : la réduction de l'image de la fente de sortie formée sur le cristal entraîne un accroissement de l'ouverture du faisceau ; si cette ouverture devient trop importante, la mesure en lumière polarisée perd son sens. Pour cette même raison, il faut, lorsqu'on veut étudier de petits échantillons, éviter l'emploi de monochromateurs à trop grande ouverture : la réduction de cette ouverture au niveau de l'image de la fente de sortie sur le cristal causerait une augmentation des dimensions de cette image impliquant l'emploi d'une fente de très faible hauteur.

Le règlage du monochromateur est assez délicat : dans le domaine visible, la résolution théorique serait atteinte pour des largeurs de fentes de 10 μ environ. En tenant compte de l'ouverture de l'appareil, on montre facilement que, pour une fente d'entrée infiniment fine, cette résolution est obtenue seulement si la distance des miroirs au plan des fentes ne diffère pas de plus de 75 μ de la valeur donnant une image nette de la fente d'entrée dans le plan de la fente de sortie ; si l'on veut conserver la résolution théorique avec des fentes de largeur supérieure à 5 μ, l'erreur sur la distance des miroirs au plan des fentes ne soit pas excéder 30 μ. De plus, le parallélisme des fentes d'entrée et de sortie doit être bon : pour des fentes de 5 mm de haut, l'exigence précédente implique une erreur sur le parallélisme inférieure à 3 minutes d'angle ; pour une fente de 5 cm, l'erreur permise serait évidemment dix fois plus faible. Les règlages s'effectuent, soit par "foucautage", soit par enregistrement du profil d'une raie fine d'émission de lampe spectrale. Dans le premier cas, on emploie le réseau dans l'ordre 0 (image par réflexion) et une fente d'entrée très fine ; on éclaire celle-ci et on observe à l'oeil l'image du réseau à travers la fente de sortie ; on peut aussi, au moyen d'une lentille former sur un écran une image réelle du réseau. Si le règlage est parfait, l'image du réseau doit disparaître uniformément lorsqu'on ferme lentement la fente de sortie. En fait, il n'est guère possible d'obtenir ce résultat, et lorsqu'on approche du réglage optimum, on obtient, en faisant légèrement varier la distance des miroirs au plan des fentes ou l'inclinaison de la fente de sortie, toute une gamme de figures d'extinction parmi lesquelles il est très difficile de décider quelle est la meilleure. C'est pourquoi on termine toujours le réglage par l'enregistrement d'un profil de raie : on cherche

alors à obtenir un pic aussi fin et aussi symétrique que possible. Les plus hautes résolutions atteintes dans le premier ordre sont voisines de 30.000, ce qui permet de séparer deux raies dont la longueur d'onde vers 6.000 Å diffère de 0,2 Å. Nous n'avons pas jugé nécessaire de tenter de dépasser cette valeur de 30.000, ce qui aurait amené un certain nombre de difficultés techniques, telles que l'amélioration de la rigidité mécanique et la régulation de la température du monochromateur, sans présenter d'utilité pour nous. En effet, nous avons écrit plus haut que des considérations énergétiques limitaient la finesse des fentes employées, donc la résolution. De plus, nous verrons dans le chapitre suivant que les raies d'absorption observées dans les cristaux étudiés ont une largeur nettement supérieure à la limite de séparation instrumentale.

La lumière parasite provenant, par exemple, des ordres supérieurs est en général réduite par l'emploi de filtres gélatine (KODAK) placés à la sortie du monochromateur, qui ne laissent passer le rayonnement que dans une région spectrale appropriée. La proportion de lumière parasite mesurée est alors inférieure à 10^{-3}.

Le défilement du spectre par rotation du réseau est assuré par l'avancement d'une vis micrométrique. L'axe de cette vis est perpendiculaire au plan des fentes et dans le plan de symétrie du monochromateur. La vis se déplace en s'appuyant sur une branche d'un bras en équerre dont l'autre branche est dans le plan du réseau et solidaire de son axe de rotation (Fig.8). La variation du nombre d'onde $\Delta\nu$ est alors proportionnelle au déplacement $\Delta\ell$ de la vis :

$$\Delta\nu = \frac{k\,\Delta\ell}{2\,a\,h\,\cos i}$$

où h est la longueur du bras de l'équerre parallèle au plan du réseau. A titre d'exemple, pour h = 7,5 cm et k = 2, on trouve : $\Delta\nu/\Delta\ell = 1600\ cm^{-2}$; une incertitude de 5 μ sur la position de la vis entraîne une erreur de 0,8 cm^{-1} dans la mesure du nombre d'onde, ce qui montre que la précision n'est pas limitée par la vis, graduée au micron. Expérimentalement, on trouve que la loi de variation du nombre d'onde en fonction de $\Delta\ell$ n'est pas parfaitement linéaire, probablement surtout parce que le bras de l'équerre n'est pas suffisamment rectiligne. Cependant, pour une variation du nombre d'onde de l'ordre de 4000 cm^{-1}, $\Delta\nu/\Delta\ell$ ne varie pas de plus de 1%. Un étalonnage comportant la mesure de la position de 5 ou 6 raies d'émission dans cet intervalle permet des mesures absolues de nombres d'onde à 1 ou 2 cm^{-1} près. Cependant, il est nécessaire de refaire périodiquement des étalonnages : on observe une dérive dans le temps de l'ensemble du spectre pouvant atteindre quelques cm^{-1} pour des périodes de l'ordre du mois ; cette dérive est imputable au manque de rigidité de l'ensemble du montage.

2. Eclairage du monochromateur - Sources lumineuses.

Pour éclairer le monochromateur, on forme, au moyen d'un miroir concave, l'image d'une source lumineuse sur la fente d'entrée. Le miroir est diaphragmé en sorte que l'ouverture du faisceau qu'il réfléchit soit à peine supérieure à l'ouverture mentionnée au paragraphe précédent : on réduit ainsi la lumière parasite.

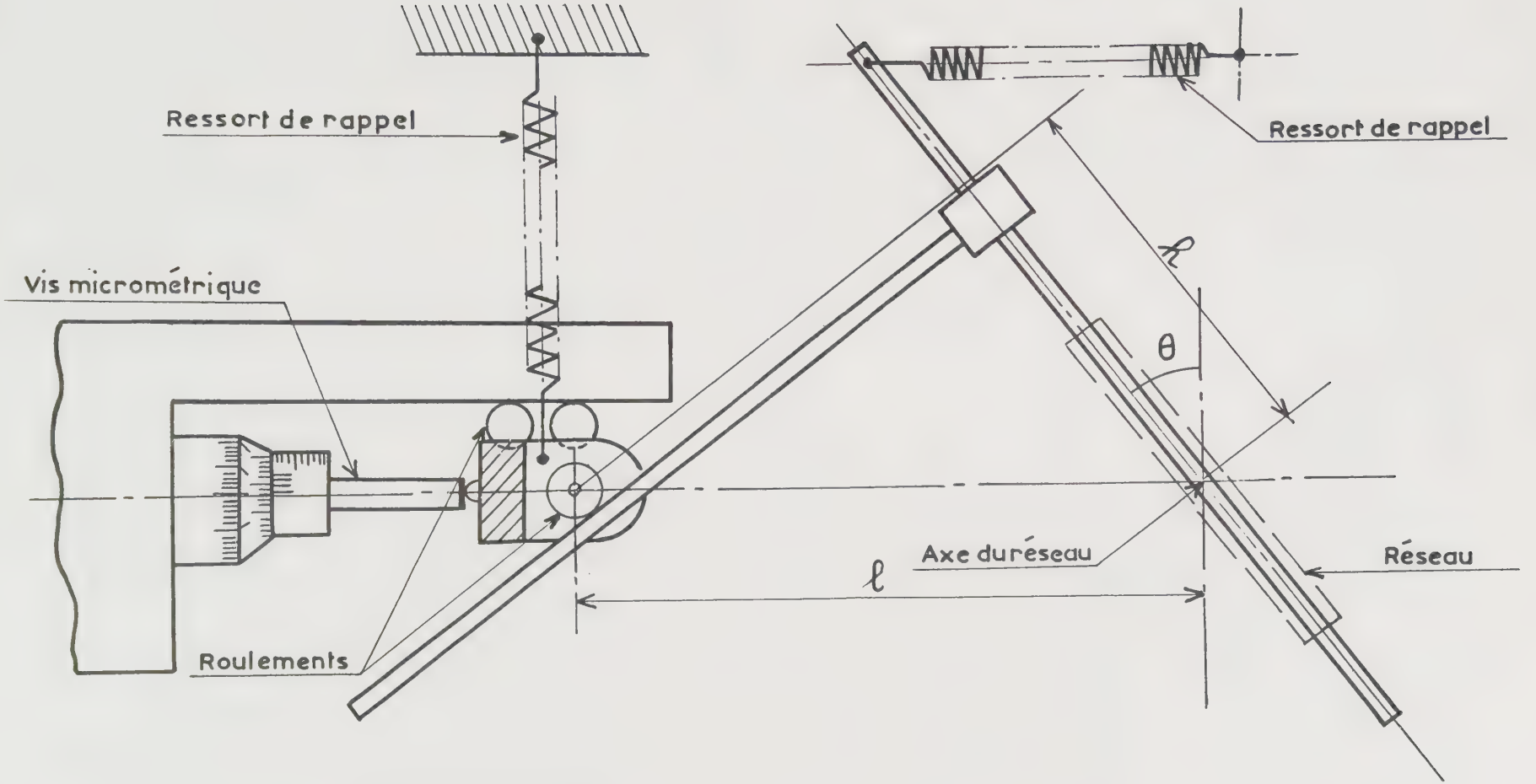


Figure 8 - Schéma du dispositif assurant la rotation du réseau.

Le plus souvent, la source employée consiste en une lampe à ruban de tungstène (PHILIPS). La puissance électrique est fournie par une alimentation stabilisée en courant. L'intensité dans la lampe est limitée à environ 17 A. La température de couleur du filament, mesurée au pyromètre optique, est alors 2475°K environ ; on en déduit un pouvoir émissif ε_λ variant de 2 à 3 10^{10} MKSA dans le spectre visible.

Pour quelques mesures dans le proche ultra-violet, nous avons utilisé une lampe à hydrogène.

Enfin, les étalonnages s'effectuent au moyen de lampes spectrales (PHILIPS) contenant différents gaz sous basse pression.

3. Mesure des transmissions optiques.

a) Dispositif optique.

En général, nous avons utilisé un montage "double faisceau". En effet, le signal délivré par le photomultiplicateur dépend beaucoup de la longueur d'onde en raison non seulement des variations avec cette dernière, du pouvoir émissif de la source lumineuse et de la réponse spectrale du photomultiplicateur, mais aussi de la variation de la proportion de lumière transmise par le monochromateur. Ce dernier effet est important : il est dû au réseau, à la variation de la résolution du monochromateur et à la dépendance spectrale du pouvoir réflecteur des miroirs. En particulier, lorsqu'on fait des mesures en lumière polarisée, on observe, même dans un domaine spectral restreint, des variations considérables du signal enregistré : le réseau polarise partiellement la lumière ; le taux de polarisation dans une direction donnée peut être assez élevé (jus-

qu'à 80%) et dépend de la longueur d'onde, à tel point que dans certaines régions du spectre l'enregistrement du signal fourni par un photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde peut prendre l'allure d'une bande d'absorption assez étroite. Des mesures de transmission avec un appareil "unifaisceau" exigent donc deux enregistrements, l'un avec et l'autre sans échantillon interposé sur le faisceau, et obligent l'expérimentateur à effectuer de fastidieuses divisions, d'où l'avantage d'un montage "double faisceau". De plus, l'utilisation d'un montage permettant d'enregistrer directement un rapport élimine les erreurs dues aux dérives en fonction du temps des divers éléments de production ou de mesure de l'énergie lumineuse.

Le schéma du montage est représenté sur la figure 9. A la sortie du monochromateur, le faisceau lumineux est éventuellement polarisé puis séparé en deux : un jeu de lentilles et de miroirs permet de former dans le faisceau I l'image de la fente sur l'échantillon qu'il traverse, puis du réseau sur la photocathode d'un photomultiplicateur, et de former dans le faisceau II l'image du réseau sur la photocathode d'un autre photomultiplicateur de caractéristiques aussi voisines que possible de celles du premier. La séparation en deux faisceaux s'effectue au moyen d'un miroir plan interposé sur la partie inférieure du faisceau incident et tourné par rapport à ce dernier de $\pi/4$ autour d'un axe vertical ; le rapport des intensités mesurées sur les deux photomultiplicateurs, enregistré en fonction de la longueur d'onde en l'absence d'échantillon, est constant à 5% près, alors que l'intensité de référence varie dans un rapport 4 ou 5. Des essais utilisant une lame semi-transparente nous ont donné moins de satisfaction. La variation résiduelle est surtout due à la non parfaite identité des photomultiplicateurs. Cependant, ce n'est pas la seule rai-

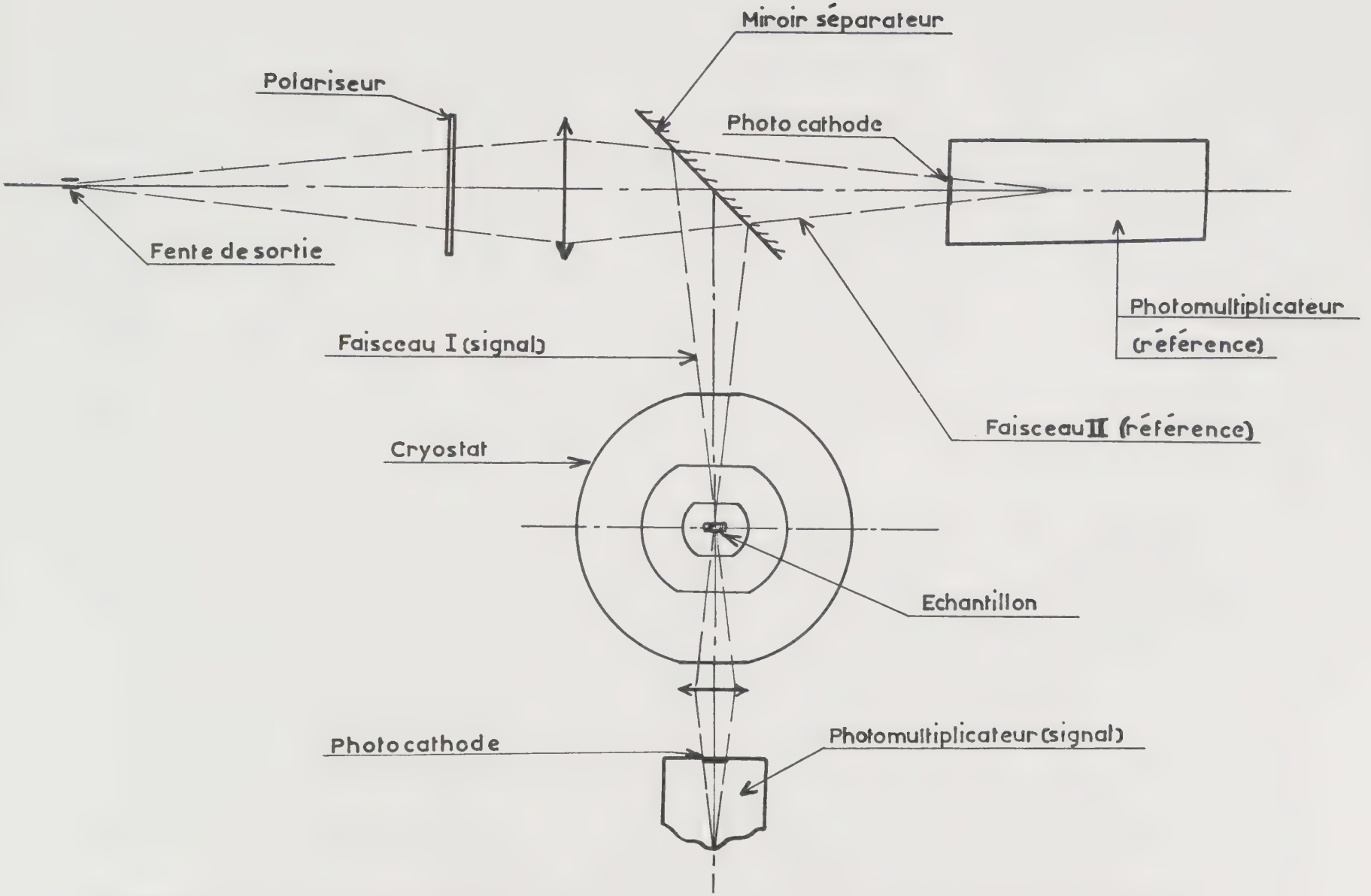


Figure 9 - Schéma du montage "double faisceau" à la sortie du monochromateur.

son, ainsi qu'on peut s'en convaincre en permutant les photomultiplicateurs. Il faut aussi tenir compte de l'inhomogénéité du faisceau au niveau du miroir séparateur : le taux de polarisation semble varier, non seulement avec la longueur d'onde, mais encore avec le point du réseau considéré. De plus, le pouvoir réflecteur du miroir séparateur varie avec la longueur d'onde. L'emploi d'un miroir traité pour présenter un pouvoir réflecteur constant est assez délicat en lumière polarisée.

Signalons que le montage décrit ci-dessus ne permet pas l'utilisation de sources lumineuses ayant des raies intenses assez fines : il est alors nécessaire de disposer d'amplificateurs parfaitement linéaires, dont les temps de réponse soient identiques. Il faut aussi éliminer tout décalage spectral entre les deux faisceaux.

b) Appareillage électronique pour l'enregistrement de la transmission.

1º Récepteurs d'énergie.

Divers photomultiplicateurs ont été utilisés. Le plus souvent, nous avons employé des photomultiplicateurs EMI de type 9502-S et 9592-B. Le second, de réponse spectrale S10, est mieux adapté aux mesures dans le rouge ; le premier, de réponse S, convient pour les longueurs d'onde plus faibles. Nous nous sommes efforcé de choisir des photomultiplicateurs de caractéristiques aussi voisines que possible. Une seule alimentation fournit la haute tension aux deux récepteurs.

Quelques expériences ont été faites dans le proche infra-rouge en remplaçant les photomultiplicateurs par des détecteurs au sulfure de plomb (KODAK).

2º Amplificateurs et enregistrement.

Nous avons préféré l'emploi d'une détection synchrone, qui a surtout l'avantage d'éliminer le fond continu d'énergie lumineuse parasite et évite ainsi une étanchéité optique parfaite de l'ensemble de l'instrument. Le faisceau lumineux est modulé à la fréquence de 13 Hz par une palette tournante à l'entrée du monochromateur. Un contact unique, solidaire de la palette, commande l'alimentation d'un relais qui contrôle deux amplificateurs synchrones (PERKIN-ELMER Modèle 107). Chaque photomultiplicateur est relié à l'un des amplificateurs.

A la sortie des amplificateurs, on enregistre le rapport des tensions au moyen d'un millivoltmètre enregistreur (SARGENT Modèle SR), que nous avons modifié de façon à remplacer la tension de référence de l'appareil, normalement fournie par une diode "Zener" incorporée, par la tension fournie par l'amplificateur solidaire du photomultiplicateur de référence.

Il est possible, en modifiant les gains des amplificateurs, de dilater l'échelle à volonté. Cependant, du fait de la lumière parasite, les mesures de transmission inférieure à quelques 10^{-3} n'ont guère de sens.

3º Ordre de grandeur des énergies reçues.

Les dimensions réduites des monocristaux et la faible ouverture du monochromateur ne permettent de mesurer qu'une énergie assez faible dont on peut facilement calculer l'ordre de grandeur. La puissance disponible dans un intervalle de longueur d'onde compris entre λ et $\lambda+d\lambda$ est :

$$P = \varepsilon_\lambda \; s \; \Omega \; d\lambda = \varepsilon_\lambda \; s \; \Omega \; \frac{\lambda}{R}$$

où s est la surface des fentes, Ω l'angle solide d'ouverture du faisceau. Calculons P pour $\lambda = 4500$ Å et des fentes de largeur 75 μ et de hauteur 2 mm, lorsqu'on fait des mesures dans l'ordre 2. Avec une température de couleur de 2475°K, on trouve $\varepsilon_\lambda = 2{,}3\ 10^{10}$ MKSA ; avec R = 26000, $s = 1{,}5\ 10^{-7}\ m^2$, $\Omega = 4{,}5\ 10^{-3}$ stéradian, il vient : $P = 2\ 10^{-10}$ watt.

La puissance reçue par le photomultiplicateur en l'absence d'échantillon est $P\tau$ où τ est la transmission totale du spectromètre , produit des pouvoirs de transmission (ou de réflexion) des divers éléments qu'on peut calculer grossièrement :

0,60 à 0,80 pour chaque miroir, soit $(0,6)^3$ à $(0,8)^3$;

0,96 pour chaque dioptre air-verre, soit $(0,96)^{12}$;

0,20 à 0,40 pour le réseau, soit 0,2 à 0,4 ;

0,40 pour le miroir séparateur, soit 0,4 ;

0,10 à 0,40 pour le polariseur, soit 0,1 à 0,4 ;

0,3 à 1 pour un filtre (éventuel), soit 0,3 à 1 .

On ne peut guère espérer une valeur de τ supérieure à 1%. La puissance reçue en l'absence d'échantillon est de l'ordre de 10^{-12} W. C'est bien cet ordre de grandeur que l'on déduit d'une mesure directe du courant d'anode du photomultiplicateur dont on connaît d'autre part les caractéristiques approximatives.

Une transmission de 10^{-3} réduit la puissance à 10^{-15} W, ce qui conduit à un courant d'anode voisin du courant noir.

On voit donc ici une nouvelle justification de la détection synchrone, l'emploi en courant continu d'un photomultiplicateur devenant malaisé lorsque le photocourant n'est pas très supérieur au courant noir.

B. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS.

La plupart des expériences ont été effectuées à basse température, ce qui a nécessité la réalisation de cryostats. Quelques expériences préliminaires nous ont convaincu de la quasi-impossibilité de mesurer la température d'un cristal placé dans le vide secondaire et en contact thermique avec une queue métallique refroidie. Nous avons donc rejeté la technique du "doigt froid" et fait construire des cryostats où l'échantillon est immergé dans un liquide cryogénique ou dans un gaz d'échange sous pression plus ou moins réduite. Ces cryostats, tous métalliques, comportent un certain nombre d'accessoires et se prêtent à diverses modifications permettant de faire varier les paramètres cités au début de ce chapitre.

1. Description des cryostats.

La figure 10 représente le schéma d'un cryostat utilisé. On distingue :

a) Une enceinte extérieure standard, en acier inoxydable non magnétique. Cette enceinte, munie de deux fenêtres en verre ou en silice fondue au travers desquelles passe le faisceau lumineux, est raccordée au spectromètre. On peut y

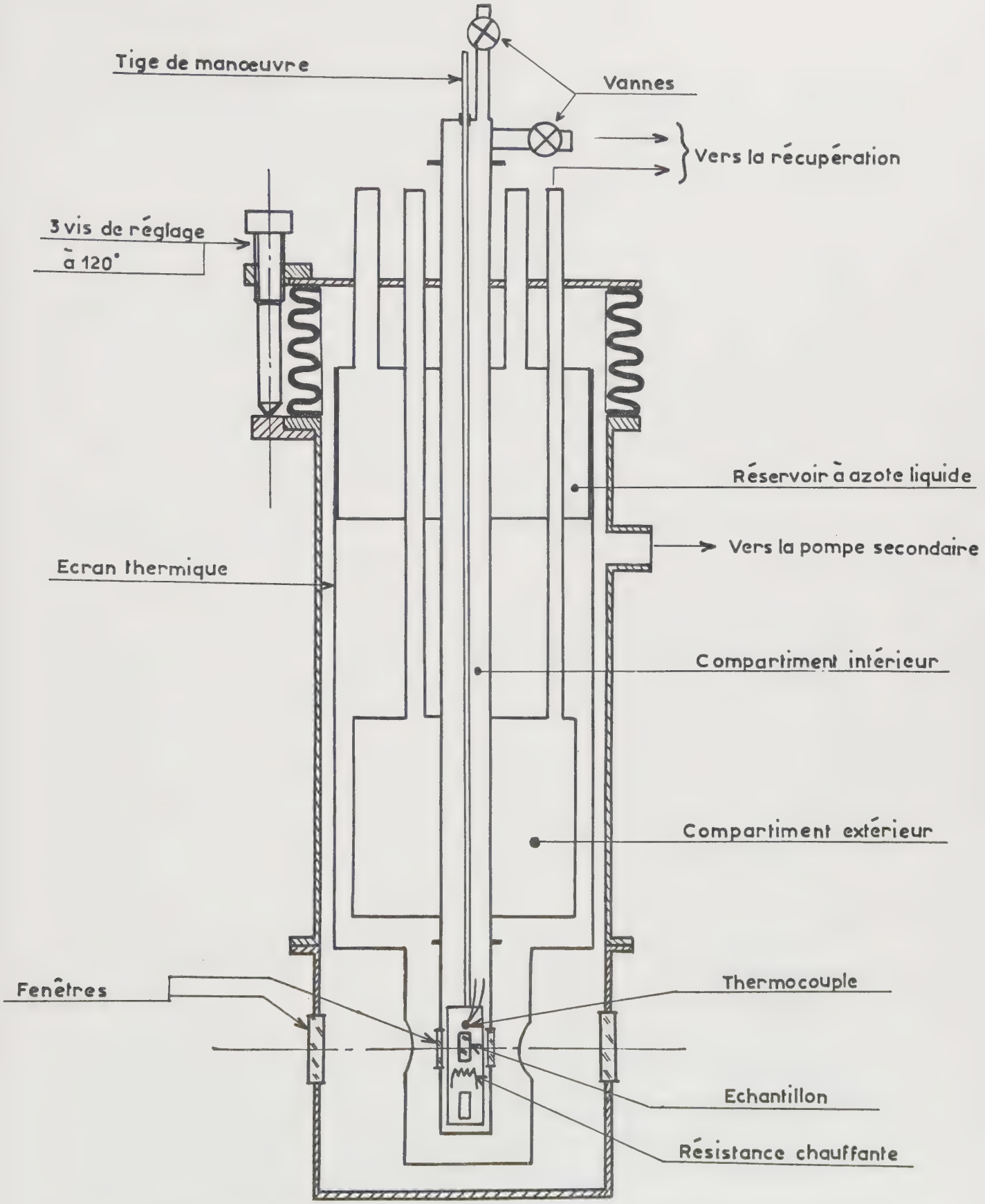


Figure 10 - Schéma du cryostat pour l'obtention de températures variables.

réaliser un vide secondaire au moyen d'un ensemble pompe primaire à palettes - pompe secondaire à diffusion d'huile.

b) Une partie intérieure qui comporte :

1º Un réservoir supérieur à azote liquide en bon contact thermique avec un écran en cuivre épais (2 mm). Cet écran entoure presque complètement l'ensemble : seuls deux trous au niveau des fenêtres de l'enceinte extérieure permettent le passage de la lumière. La température, mesurée à la base de l'écran, est inférieure à 90°K lorsque le réservoir contient de l'azote liquide depuis plus d'une heure, ce qui assure une bonne protection du volume intérieur contre le rayonnement thermique.

2º Deux réservoirs inférieurs coaxiaux séparés par une cloison cylindrique d'acier inoxydable de faible épaisseur (0,4 mm). Le réservoir extérieur est toujours rempli d'un fluide cryogénique. Dans l'enceinte centrale on introduit le même liquide ou de l'hélium qui sert de gaz d'échange ; on peut aussi y réaliser un vide primaire. Le contrôle des niveaux de liquide dans l'un et l'autre compartiments se fait au moyen de résistances au carbone (ALLEN-BRADLEY).

La partie inférieure de l'enceinte centrale est reliée à une queue démontable ; l'étanchéité est assurée par un joint d'indium écrasé. Cette queue est munie de fenêtres optiques en verre : ici encore, l'étanchéité est assurée par un joint d'indium. La mise au point d'une fixation étanche acier inoxydable - verre pose quelques difficultés (alors qu'elle ne nécessite aucune précaution dans le cas de 2 surfaces métalliques) : la pression de serrage est répartie sur la fenêtre à l'aide d'une rondelle en cuivre écroui, appliquée sur cette dernière en regard du joint.

Dans certains modèles destinés à fonctionner uniquement à la température de l'hélium liquide, on a supprimé la cloison séparant les deux compartiments inférieurs.

La position du porte-échantillon, situé dans le vase central, est commandée de l'extérieur à l'aide d'un tube d'acier inoxydable fin ; son déplacement, vertical, est guidé par deux tiges parallèles solidaires du fond de la queue : en position haute, un simple trou se présente sur le trajet du faisceau ; en position basse, le cristal est interposé.

c) Une membrane souple en acier inoxydable qui relie l'enceinte intérieure et l'enceinte extérieure. Trois vis s'appuyant sur l'enceinte extérieure et solidaires de l'enceinte intérieure empêchent l'écrasement de la membrane dû à la pression atmosphérique. Ces vis permettent de régler avec précision la position de la partie interne par rapport à l'autre. Cette précision est nécessaire en raison des dimensions réduites des cristaux ; la mise en place se fait à moins de 0,1 mm près.

2. Régulation de température.

Les mesures sont effectuées, soit à la température des liquides cryogéniques employés, soit à des températures fixes intermédiaires.

a) Dans le premier cas, les cristaux sont en général immergés. Il convient alors d'éviter les bulles qui gênent considérablement les études optiques.

1º Si l'on recherche une très basse température, on remplit les deux compartiments d'hélium liquide et l'on abaisse la pression par pompage. Lorsque l'hélium est superfluide ($T < 2{,}18^{\circ}K$), il n'apparaît plus de bulles dans le liquide. Notre installation nous permettait d'atteindre une température de $1{,}8^{\circ}K$.

2º Pour les mesures à la température d'ébullition de l'hydrogène ($20{,}5^{\circ}K$) et de l'azote ($77{,}4^{\circ}K$), on remplit encore les deux enceintes et l'on fait règner une surpression d'hélium gazeux dans le vase central que l'on isole de l'extérieur au moyen d'une vanne. Le contact thermique est assuré par la paroi de séparation des deux réservoirs. Le liquide du compartiment de l'échantillon ne bout pas, puisqu'il est surmonté de gaz sous une pression supérieure à sa pression de vapeur saturante. Une électro-vanne de sécurité s'ouvre si la pression devient trop élevée, ce qui advient en particulier lorsque le liquide périphérique s'est complètement évaporé.

b) Pour les températures intermédiaires, seul le vase extérieur est rempli de liquide. On introduit en général de l'hélium gazeux dans la chambre centrale. Le porte-échantillon en cuivre est muni d'un logement à l'intérieur duquel est placée une résistance chauffante. Un thermocouple cuivre-constantan, préalablement étalonné, est soudé au voisinage immédiat du cristal. En l'absence de tout courant dans la résistance, la température dans le compartiment de l'échantillon est à peine supérieure à la température d'ébullition du fluide, la différence ne dépassant pas $1^{\circ}K$.

La résistance chauffante est placée dans la branche centrale d'un pont de Wheatstone dont le déséquilibre dépend

de l'écart entre la température désirée et la température réelle. Un redresseur s'oppose au passage du courant lorsque ce déséquilibre correspond à des températures réelles trop élevées. La force électromotrice du thermocouple est mesurée au moyen d'un pont d'opposition : on affiche sur le pont la force électromotrice correspondant à la température T à obtenir ; un galvanomètre indique l'écart entre T et la température de l'échantillon. Un suiveur de spot (SEFRAM Type PHD8) est placé en regard du galvanomètre. Ce type de suiveur est muni d'un potentiomètre : deux contacts A et B aux extrémités de l'échelle sont fixes, le troisième, C, est mobile avec la photocellule, de telle sorte que la résistance entre A et C varie linéairement avec le déplacement de cette dernière. On complète le pont de Wheatstone comme l'indique la figure 11.

On parvient ainsi à une bonne régulation de la température qui reste fixe à 0,1 ou 0,2°K près. Si cette température est très supérieure à celle du fluide périphérique, on a avantage à réaliser un vide primaire dans le réservoir intérieur : on parvient alors très facilement,lorsqu'on emploie l'hydrogène comme liquide cryogénique,à obtenir des températures dépassant largement 100°K avec des puissances chauffantes d'une fraction de watt. A partir de 77°K, on peut évidemment utiliser l'azote liquide qui autorise des températures nettement plus élevées.

3. Réalisation d'un champ magnétique.

Un grand nombre d'expériences à basse température ont été effectuées en présence d'un champ magnétique. On produit commodément ce champ au moyen de petites bobines supraconductrices construites au laboratoire. Ces bobines présentent l'avantage

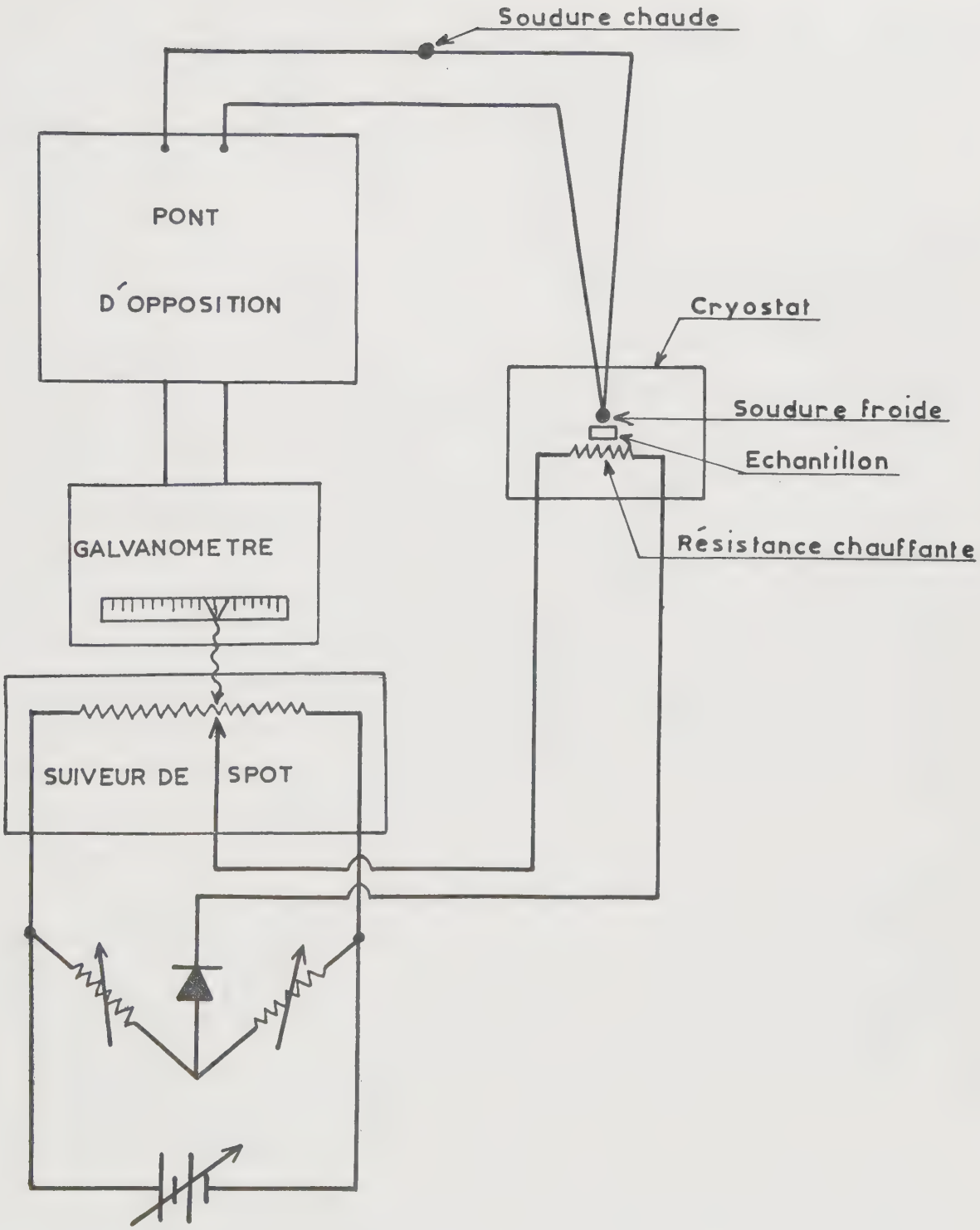


Figure 11 - Dispositif de régulation de température.

d'un faible encombrement : 30 à 35 mm de diamètre, 60 à 70 mm de hauteur. De plus, le champ à l'extérieur de ces bobines est faible, ce qui permet l'emploi de photomultiplicateurs peu éloignés et assez grossièrement protégés de ce champ.

Les bobines comportent quelques milliers de spires de fil supraconducteur niobium-zirconium (SUPERCON). Elles présentent deux trous cylindriques, l'un axial, l'autre transversal, d'environ 10 mm de diamètre. Elles sont soudées à un disque d'acier inoxydable fixé à la queue du cryostat pour en constituer le fond ou une face latérale. Leur principal inconvénient est la mauvaise uniformité du champ au centre, dû à la géométrie des enroulements ; cependant, cet aspect n'était pas gênant dans nos expériences d'autant plus que nous utilisions des échantillons très petits, de dimensions linéaires n'excédant pas 3 mm. Enfin, l'emploi de fil supraconducteur limite d'usage de ces dispositifs aux très basses températures. Toutes les expériences en présence d'un champ magnétique ont été effectuées à la température de l'hélium pompé.

Le faisceau lumineux passe dans l'un des trous cylindriques. Le porte-échantillon peut coulisser dans l'autre trou pour occuper l'une des deux positions indiquées au paragraphe 1.b. Il existe deux types de bobines : dans l'un , le champ est parallèle à la propagation de la lumière ; dans l'autre, il lui est perpendiculaire.

La direction des axes du cristal par rapport au champ est un paramètre très important, et il est vite apparu nécessaire de pouvoir la faire varier en cours de manipulation. Le cristal est monté sur un disque tournant dans un logement

ménagé dans le porte-échantillon. Sur son pourtour, le disque est muni d'une gorge sur laquelle est fixé un fil fin d'acier inoxydable. On produit la rotation en tirant sur l'un ou l'autre brin du fil. Cette rotation est commandée de l'extérieur par un petit moteur : elle peut être rendue suffisamment lente pour permettre de procéder à des enregistrements de la transmission optique en fonction de l'angle.

Les figures 12a et 12b représentent une bobine montée dans la queue et un porte-échantillon.

des bobines
Le courant d'alimentation/peut dépasser 30 A ; il est fourni par une batterie de 6 V en série avec un rhéostat constitué d'un long tube fin d'acier inoxydable sur lequel glisse un contact annulaire. Une circulation d'air comprimé à l'intérieur du tube en empêche l'échauffement. Ce dispositif très simple et très pratique a donné toute satisfaction.

Les bobines sont étalonnées au moyen de sondes à effet Hall en silicium elles-mêmes préalablement étalonnées à la température de l'hélium liquide dans un électroaimant connu. L'induction obtenue peut atteindre 15.000 gauss au centre de la bobine. Ce n'est pas au centre qu'elle présente sa valeur maximum qui, pour certaines bobines, est de l'ordre de 30.000 gauss.

4. Dispositif pour contraintes uniaxiales.

Dans certaines expériences, on applique une contrainte uniaxiale parallèle à la direction de propagation de la lumière dans l'échantillon. Nous n'avons pas appliqué de contraintes perpendiculaires à cette direction en raison des difficultés

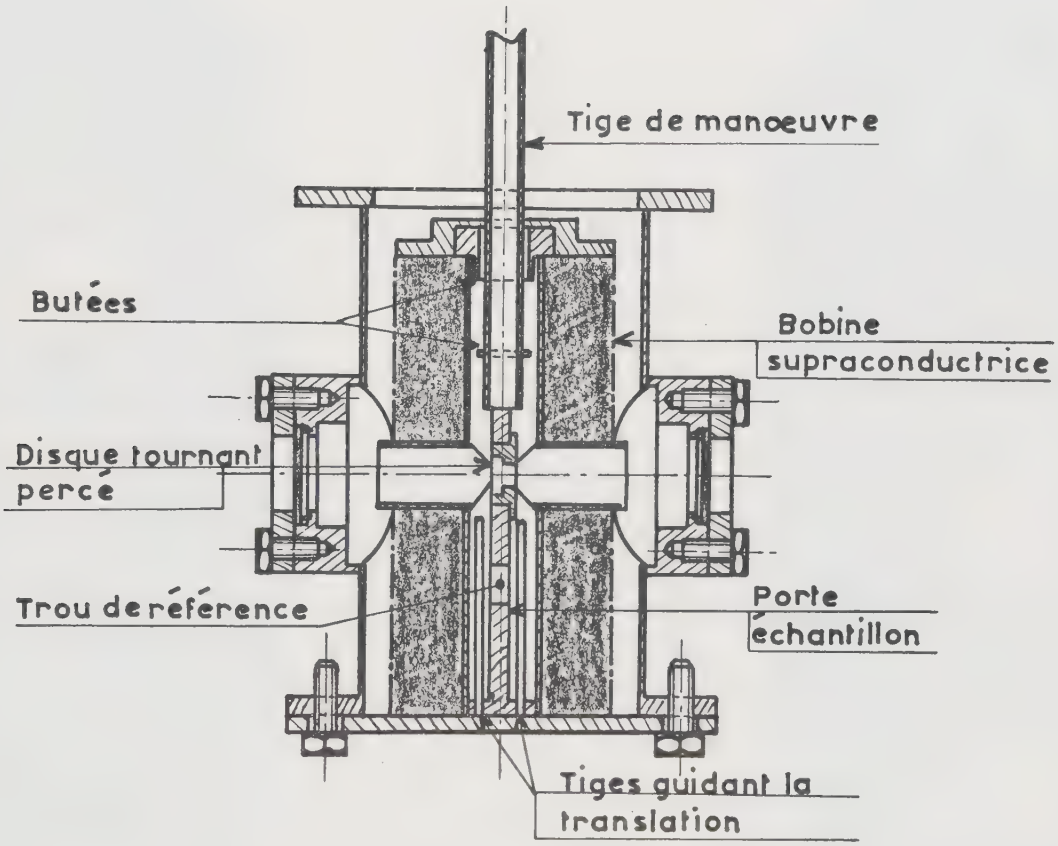


Figure 12a - Queue de cryostat équipée d'une bobine supraconductrice.

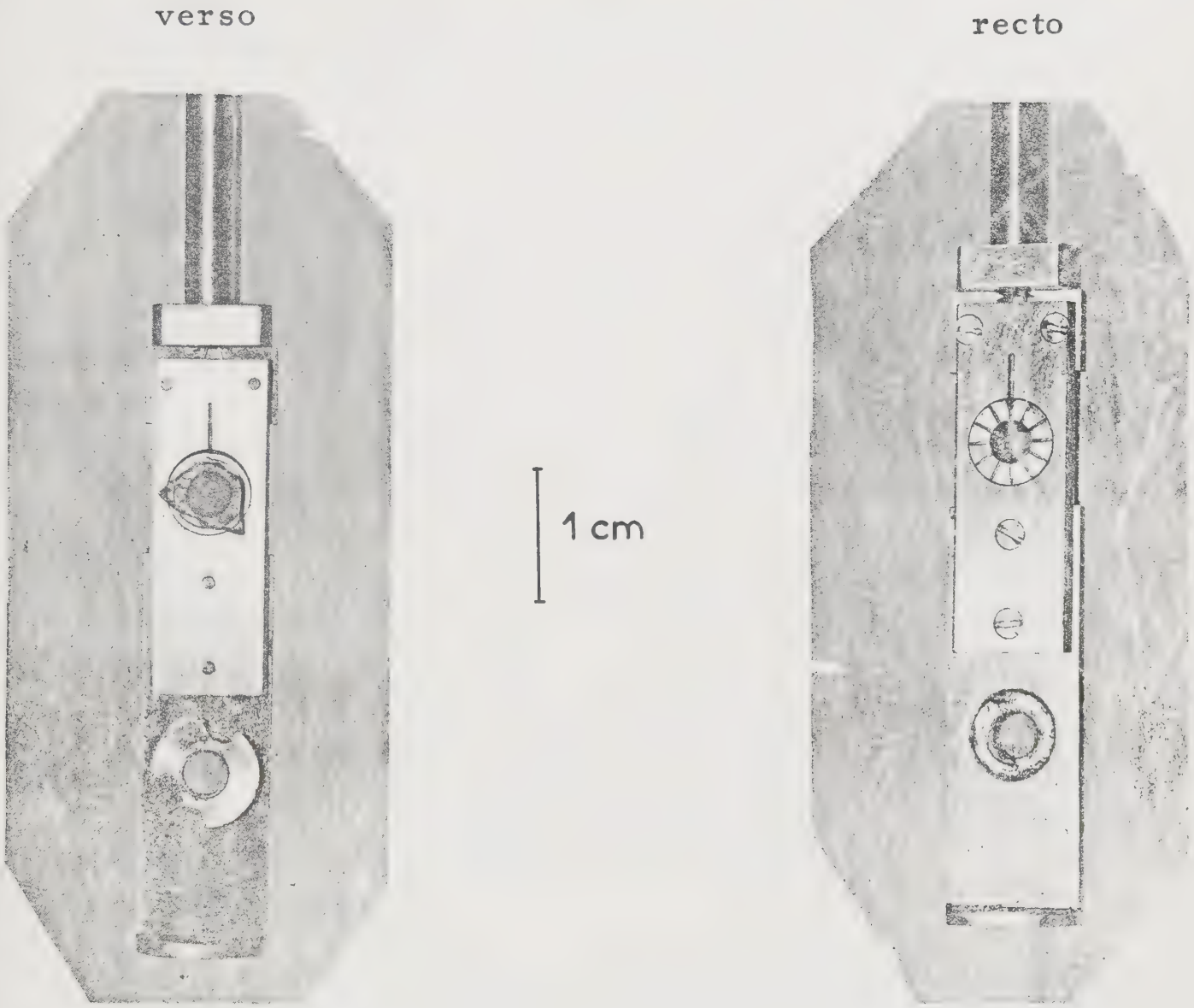


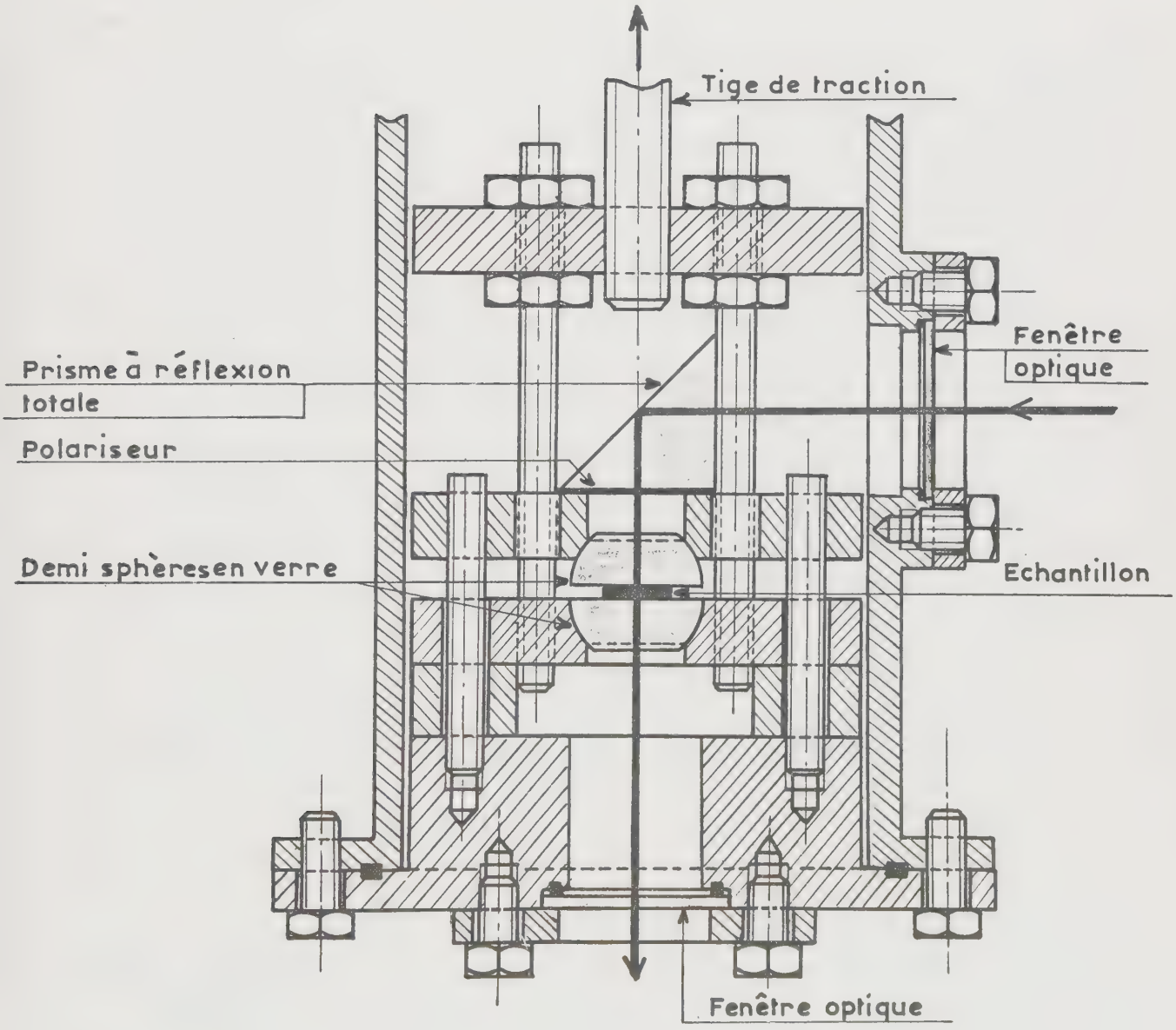
Figure 12b - Porte-échantillon tournant.

expérimentales dues à la finesse des cristaux utilisés qui se présentent sous forme de lames d'épaisseur comprise entre 0,4 et 0,9 mm, les dimensions latérales variant de 3 à 5 mm.

Seule l'application d'une contrainte verticale peut se faire sans grande difficulté technique. La queue du cryostat adaptée aux contraintes uniaxiales comporte donc une fenêtre verticale supplémentaire. Le faisceau lumineux est dévié de 90° vers le bas au moyen d'un prisme à réflexion totale situé dans le compartiment de l'échantillon. On applique la contrainte entre deux hémisphères de verre présentant un méplat qui diminue les effets de la réfraction, chacun des éléments se présentant alors comme une lame a faces parallèles. Chaque demi-sphère peut tourner dans un logement, lui-même hémisphérique de même rayon, percé d'un trou pour laisser passer la lumière : ce montage réduit les risques de casse du cristal. La force est appliquée par l'intermédiaire d'un tube d'acier inoxydable sur lequel on peut tirer de l'extérieur au moyen d'un piston à air comprimé. La figure 13 représente le montage expérimental. La contrainte peut être appliquée à toute température .

La force exercée peut atteindre 200 kgf. Les contraintes uniaxiales correspondantes dépendent des dimensions du cristal. Pour les échantillons utilisés, elles ne dépassent pas 1500 kgf/cm^2.

Figure 13 - Queue de cryostat utilisée pour l'application de contraintes uniaxiales.



Chapitre IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous décrirons le spectre d'absorption des monocristaux de NiF_2. Un premier paragraphe sera consacré à la préparation et la mise en place des échantillons. Dans une seconde section, nous rappellerons comment on relie la transmission optique d'une lame au coefficient d'absorption et à d'autres grandeurs caractérisant les bandes d'absorption. La troisième partie traitera de l'allure générale du spectre d'absorption dans la région de nombre d'ondes s'étendant de 5.000 à 43.000 cm^{-1}. Les paragraphes suivants seront relatifs à ses variations avec la température et au rôle de l'orientation des domaines magnétiques. Dans ces dernières parties, nous nous bornerons à l'étude de quelques bandes d'absorption bien déterminées.

A. PREPARATION ET MISE EN PLACE DES ECHANTILLONS.

1. Provenance.

Des cristaux de NiF_2 nous ont été fournis, soit par les Laboratoires "BELL TELEPHONE", soit par la Compagnie "SEMI-ELEMENTS". Ces cristaux étaient en général livrés désorientés et leurs dimensions linéaires n'excédaient pas 7 à 8 mm. Les morceaux monocristallins non maclés avaient des dimensions en général inférieures à 5 mm.

2. Orientation.

Pour certaines mesures, une orientation utilisant une méthode optique était suffisante : NiF_2 étant un composé uniaxial, au moins à température ordinaire, il est possible, au moyen d'un microscope polarisant, d'orienter une face monocristalline perpendiculairement à l'axe $\langle c \rangle$ ou parallèlement à celui-ci. Ce travail, ainsi que la taille et le polissage ultérieurs des lames cristallines, a été effectué au Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne par les soins de Madame Devaux-Morin.

Pour d'autres expériences, la connaissance de l'orientation, non seulement de l'axe $\langle c \rangle$, mais encore des autres axes, s'avérait nécessaire : à cet effet, des diagrammes de diffraction de rayons X ont été exécutés dans les laboratoires de la Compagnie Française THOMSON-HOUSTON par les soins de Mr. Blet. La figure 14 montre un diagramme de Laüe par transmission réalisé sur une lame perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$ permettant de mettre en évidence les axes $\langle a \rangle$.

3. Taille et polissage.

Des plaquettes monocristallines d'épaisseur variant de 8.10^{-2} à 3 mm ont été préparées. Deux orientations ont été choisies : l'une perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$, l'autre perpendiculaire à l'un des axes $\langle a \rangle$.

En raison des faibles dimensions latérales, le parallélisme des lames n'est pas parfait : les variations d'épaisseur atteignent 5.10^{-2} mm d'un point à l'autre d'un échantil-

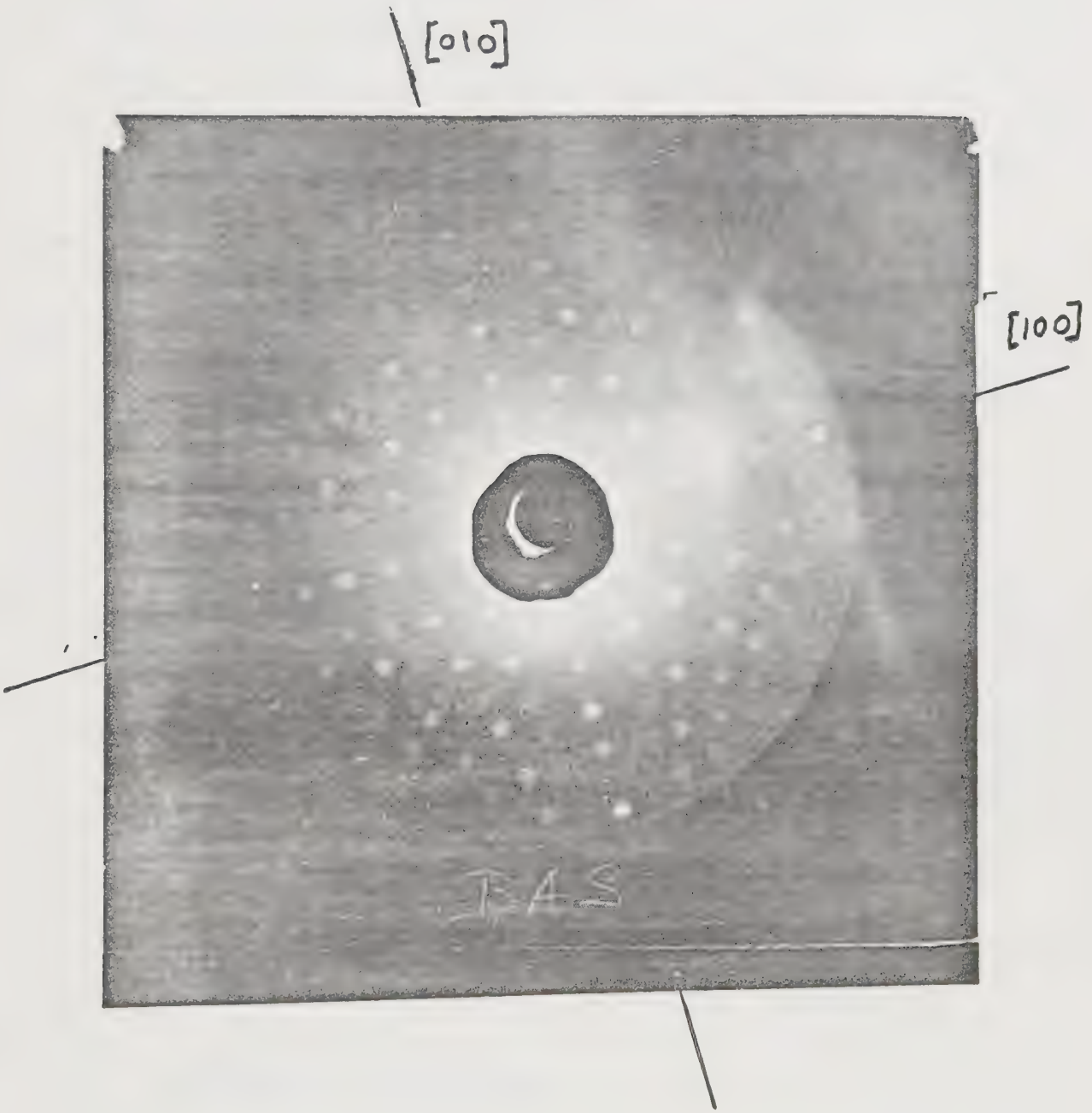


Figure 14_ Diagramme de Laüe pour un monocristal de NiF_2 taillé perpendiculairement à l'axe <c>

lon. Cette indétermination relative à l'épaisseur entraîne une erreur sur le coefficient d'absorption de quelques % pour la plupart des lames utilisées. Par contre, le mauvais parallélisme présente l'avantage d'éliminer presque complètement les phénomènes gênants d'interférences dus aux réflexions multiples.

Les lames les plus minces (d'épaisseur inférieure ou égale à 0,1 mm) n'ont pas toujours été détachées du support sur lequel elles étaient collées pendant le polissage, cette opération risquant de les endommager.

4. Mise en place.

En général, les échantillons sont collés au moyen de graisse à vide ou de laque d'argent sur un support percé d'un trou laissant passer la lumière. Au cours de la mise en place, on définit l'orientation, soit en examinant le cristal entre deux polariseurs croisés, soit en s'aidant d'un cliché photographique où les axes sont repérés d'après un diagramme de rayons X.

B. TRANSMISSION OPTIQUE ET COEFFICIENT D'ABSORPTION.

1. Formule fondamentale.

Pour une lame d'épaisseur d baignant dans un milieu d'indice 1, et éclairée sous incidence normale, la transmission optique, si l'on néglige les phénomènes d'interférences, s'écrit :

$$T = (1-R)^2 \frac{\exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} ,$$

avec $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ où n est l'indice de réfraction et α le coefficient d'absorption pour le nombre d'onde ν considéré. Cette formule n'est valable que si $n \ll k$, où k est le coefficient d'extinction égal à $\alpha/4\pi\nu$. Cette condition est toujours réalisée dans les expériences que l'on décrira.

2. Indices de réfraction.

Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire ont été mesurés dans les régions de transparence par une méthode classique (réfractomètre d'Abbe). De plus, on a déterminé la biréfringence par examen d'un spectre cannelé. L'ensemble de ces mesures a été effectué au Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne par Mme Devaux-Morin. Les tableaux XIII et XIV présentent les résultats. On voit que l'indice de réfraction est assez faible dans le domaine exploré : le coefficient de réflexion correspondant varie entre 4,3 et 5%.

3. Calcul du coefficient d'absorption.

Les pertes par réflexion constituent un terme correctif. C'est pourquoi on n'a pas jugé bon d'étudier l'indice de réfraction à basse température, la correction à effectuer, due à la variation de l'indice de réfraction, étant tout à fait négligeable dans le calcul du coefficient d'absorption.

On peut écrire :

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d)$$

λ (μ)	n_e	n_o
0,480	1,5759	1,5404
0,508	1,5682	1,5336
0,546	1,5654	1,5310
0,579	1,5648	1,5310
0,589	1,5627	1,5283
0,644	1,5604	1,525

Tableau XIII - Indices de réfraction extraordinaire (n_e) et ordinaire (n_o) du fluorure de nickel à différentes longueurs d'onde. T ~ 300°K .

λ (μ)	($n_e - n_o$)
0,4980 à 0,5141	0,0377
0,5141 à 0,5502	0,0372
0,5502 à 0,5925	0,0366
0,5925 à 0,6935	0,0350

Tableau XIV - Biréfringence du fluorure de nickel dans différents domaines de longueur d'onde. T ~ 300°K .

en commettant une erreur relative au plus égale à $2,5\ 10^{-3}$. De plus, nous avons pris pour $(1-R)^2$ la valeur 0,91 quels que soient le nombre d'onde et la direction de polarisation : l'erreur commise est inférieure à 1%. Le coefficient d'absorption s'écrit donc :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \mathrm{Log}_e\left(\frac{T}{0,91}\right) \quad .$$

Il est possible de mesurer des coefficients d'absorption allant de 0,03 cm^{-1} à 4 ou 500 cm^{-1} si l'on dispose de lames d'épaisseur variant de 3 mm à $8\ 10^{-2}$ mm.

Une cause importante d'erreur provient de l'imprécision sur la détermination de l'épaisseur des échantillons : elle est de 2 ou 3% pour les lames assez épaisses, mais peut atteindre 10 ou 20% pour les plaquettes très minces.

Dans les meilleures conditions, le coefficient d'absorption peut être connu à 3 ou 4% près.

4. Force d'oscillateur.

Pour une bande d'absorption, dans le système CGS, la force d'oscillateur [36 (p.57)] est définie par :

$$f = \frac{mc^2}{e^2}\ v \int \alpha\, d\nu$$

où m et e représentent la masse et la charge électronique, c la vitesse de la lumière, ν le nombre d'onde, et v le volume de la maille élémentaire, c'est-à-dire l'inverse du nombre d'ions Ni^{2+} par unité de volume. L'intégrale est étendue à toute la bande d'absorption.

Pour NiF_2 ,

$$f = 7{,}5\ 10^{-11} \int \alpha \, d\nu \quad .$$

C. ALLURE GENERALE DU SPECTRE D'ABSORPTION VERS 300°K.

L'examen de l'allure générale du spectre d'absorption permet une évaluation grossière des paramètres Δ, B et C. L'étude en lumière polarisée indique le caractère des transitions.

Les figures 15 à 18 présentent les coefficients d'absorption pour les spectres σ et π dans le domaine spectral s'étendant de 5500 à 43000 cm^{-1}.

On a vérifié, aux erreurs expérimentales près, la bonne coïncidence des spectres α et σ, ce qui montre le caractère dipolaire électrique des transitions. Cette conclusion ne s'applique pas pour la bande de plus faible énergie dans l'infra-rouge, car dans ce cas on constate de plus une grande similitude entre les spectres σ et π.

Sur le tableau XV sont indiquées les positions des maxima des bandes d'absorption pour les spectres σ et π. Pour cinq bandes, l'interprétation ne présente aucune ambiguité : il s'agit des transitions vers les niveaux $^3\Gamma_5$, $^3\Gamma_{4a}$, $^3\Gamma_{4b}$, $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$. Dans ces cinq cas, on a évalué, pour les deux polarisations, les forces d'oscillateurs qu'on a consignées sur la tableau XVI : ce calcul, assez aisé pour les trois bandes de triplets de spin, est très imprécis pour les

Figure 15 - Coefficient d'absorption dans l'ultraviolet d'un cristal de NiF_2 taillé parallèlement à l'axe < c > ; T ≃ 300°K .

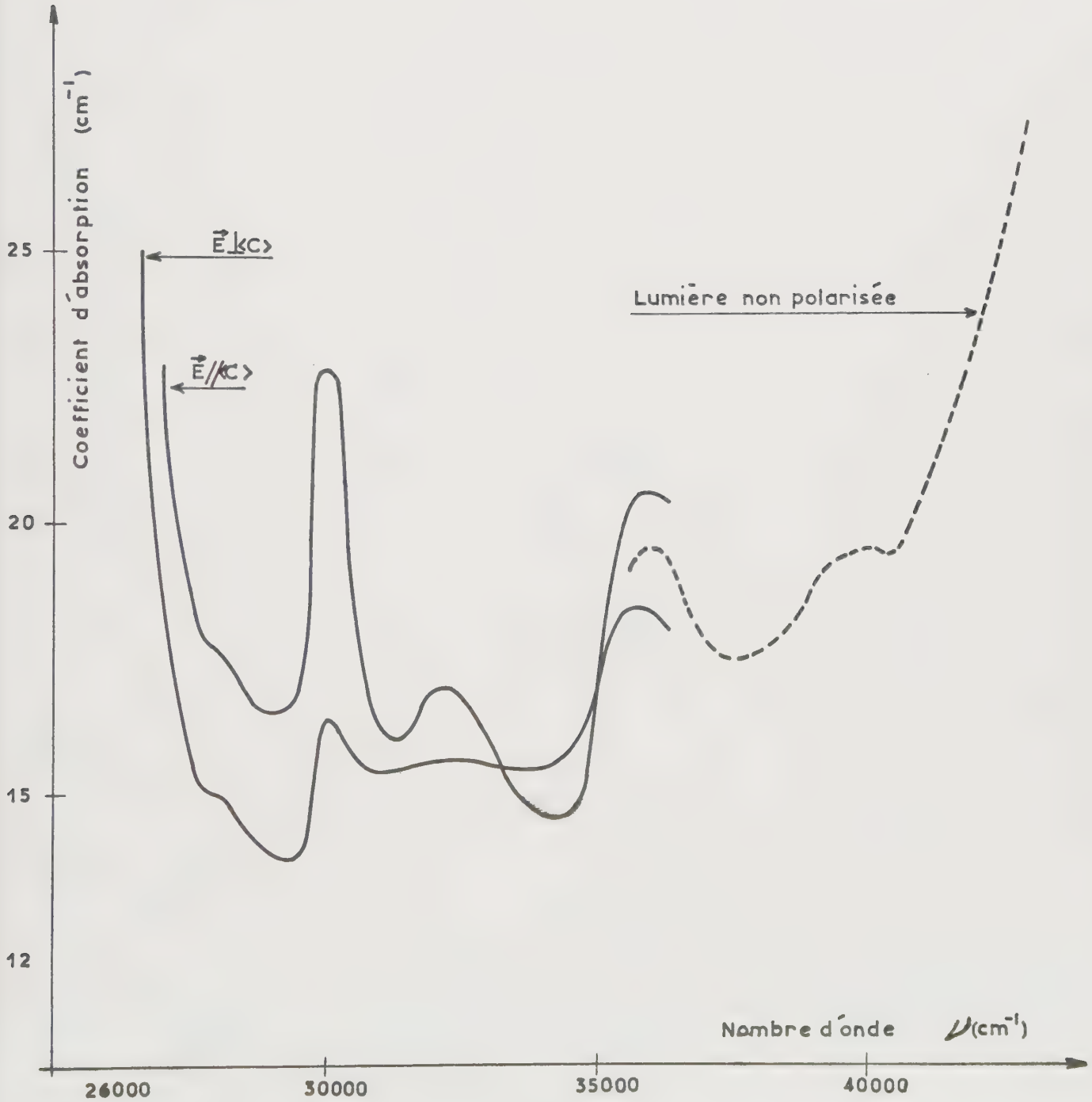
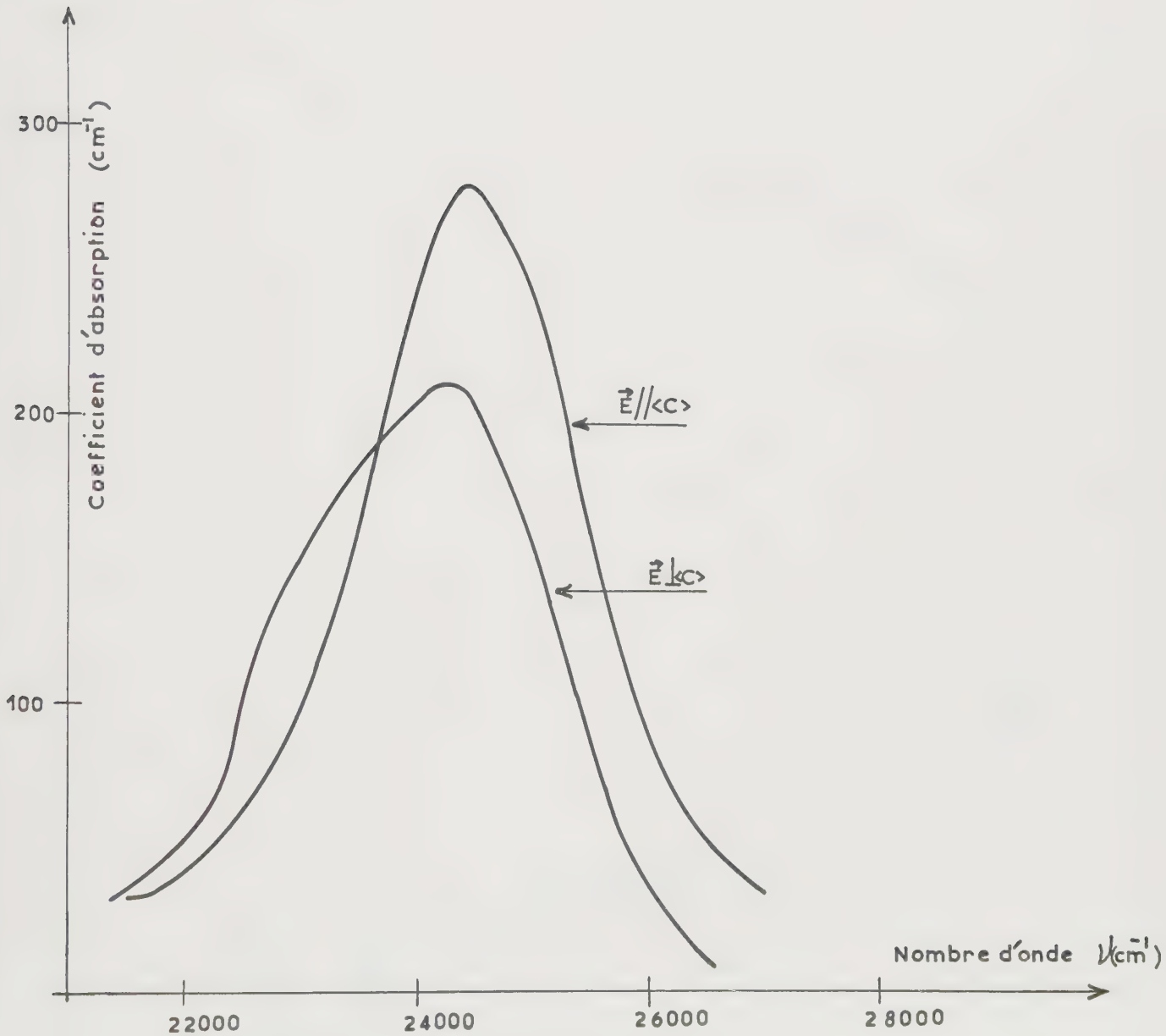


Figure 16 - Coefficient d'absorption vers 300°K d'un cristal de NiF_2 taillé parallèlement à l'axe $< c >$, pour la bande située vers 25.000 cm^{-1}.



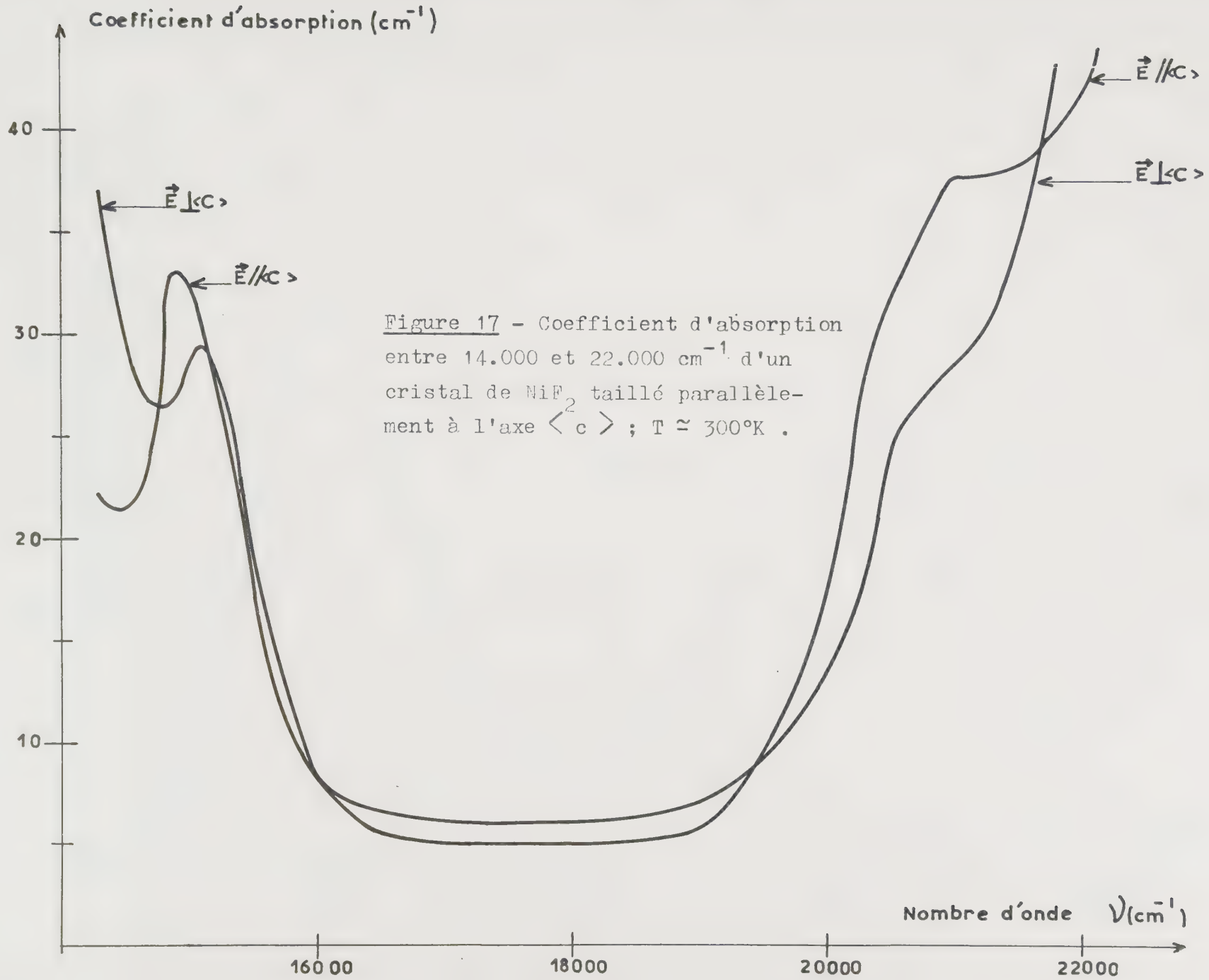
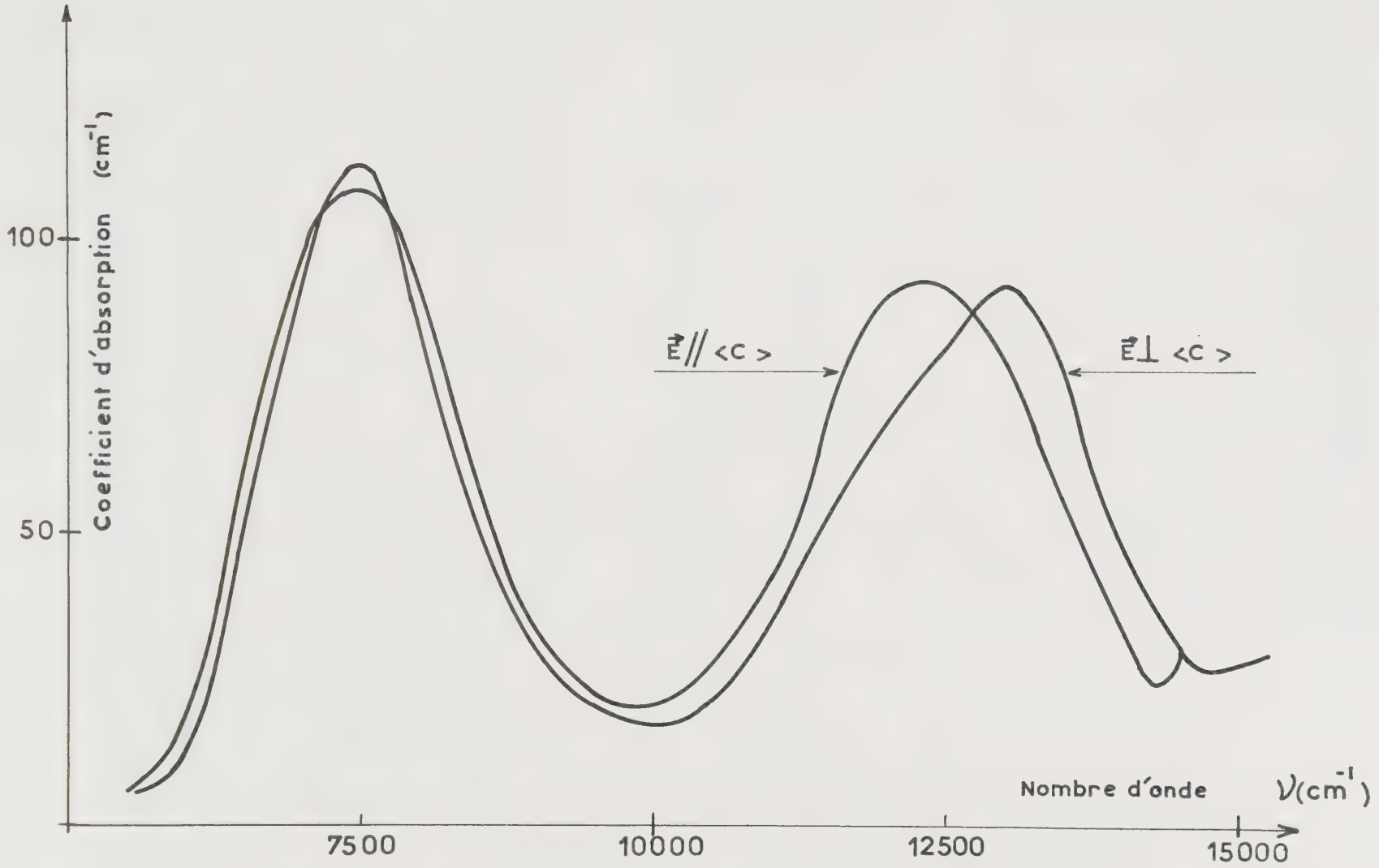


Figure 17 - Coefficient d'absorption entre 14.000 et 22.000 cm^{-1} d'un cristal de NiF_2 taillé parallèlement à l'axe $< c >$; T ≃ 300°K .

Figure 18 - Coefficient d'absorption entre 5.500 et 15.000 cm^{-1} d'un cristal de NiF_2 taillé parallèlement à l'axe < c > ; T ≃ 300°K .



Transition.	Position des maxima d'absorption (cm⁻¹)	
	Spectre σ	Spectre π
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^3\Gamma_5$	7450	7450
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^3\Gamma_{4a}$	12910	12140
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^1\Gamma_{3a}$	15100	14900
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^1\Gamma_{5a}$	20750	21050
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^3\Gamma_{4b}$	24150	24450
	28200	28200
	30000	30000
		32000
	35700	36000
	38200	

Tableau XV - Positions des maxima des bandes d'absorption pour NiF_2 vers 300°K.

	300° K			20° K			
	π	σ	α	π	σ	$\alpha \vec{E} // \vec{H}$	$\alpha \vec{E} \perp \vec{H}$
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^3\Gamma_5$	$1,8.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$	$\sim 1,8\,10^{-5}$				
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^3\Gamma_{4a}$	1,7 . "	1,7 . "	~ 1,7 "	$1 . 10^{-5}$	$0,9\,10^{-5}$	$\sim 0,9\,10^{-5}$	
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^1\Gamma_{3a}$	0,2 . "	0,17 . "	~ 0,17 "	0,18 . "	0,14 . "	$0,14.10^{-5}$	$0,14.10^{-5}$
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^1\Gamma_{5a}$	0,46 . "	0,25 . "	~0,25 "	0,28 . "	0,28 . "	0,35 . "	0,25 . "
$^3\Gamma_2 \rightarrow {}^3\Gamma_{4b}$	5,3 . "	4,2 . "	~ 4,2 "	4 . "	3,5 . "	$\sim 3,5\ 10^{-5}$	

Tableau XVI - Forces d'oscillateurs pour quelques bandes d'absorption de NiF_2 à 300°K et à 20°K.

deux autres, du fait de la proximité de bandes d'absorption beaucoup plus intenses.

Le spectre ultra-violet n'a été étudié en lumière polarisée que pour les nombres d'onde n'excédant pas 37000 cm^{-1}: au-delà, l'absorption est très importante et l'emploi de polariseurs réduit trop l'énergie lumineuse. Il est difficile de définir avec précision la position des maxima d'absorption dans l'ultra-violet, les bandes étant peu intenses et assez larges ; en particulier pour le spectre σ, les bandes d'absorption sont peu marquées.

D. SPECTRE D'ABSORPTION AU-DESSOUS DE 20°K.

Les spectres d'absorption ne varient pratiquement pas entre les températures de 1,8°K (hélium pompé) et 20°K (hydrogène liquide à la pression atmosphérique).

L'abaissement de la température fait apparaître pour toutes les bandes une structure fine, comportant des raies d'absorption de largeur variable et des épaulement plus ou moins marqués dans le spectre. De plus, pour certaines bandes, le cristal n'est pas uniaxial : la transmission d'un cristal parallèle au plan (0,0,1) dépend de la polarisation de la lumière.

Enfin, les forces d'oscillateurs, indiquées sur le tableau XVI, sont légèrement diminuées.

1. Spectre ultra-violet.

Seules quelques mesures ont été faites à basse résolution, par Pétroff, utilisant un monochromateur commercial (PERKIN-ELMER 137 UV). Dans ces expériences, l'échantillon n'était pas immergé et sa température était assez mal connue, probablement un peu supérieure à 20°K. La figure 19 représente un spectre obtenu, en lumière non polarisée, avec une lame perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$. Les bandes sont plus marquées qu'à 300°K et décalées vers les nombres d'onde élevés. La bande située vers 30000 cm^{-1} (à 300°K) présente un dédoublement, d'ailleurs déjà décelable par un épaulement sur le spectre à la température ambiante.

2. Les transitions vers les niveaux issus de triplets de spin.

a) Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_5$.

Cette bande d'absorption a été étudiée par Ferguson et al. [57] ; ces auteurs observent à 20°K une série de maxima d'absorption dont le premier est situé vers 6495 cm^{-1}. Ils ont de plus montré le caractère partiellement dipolaire magnétique de la bande.

b) Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_4$.

De même qu'à température ambiante, la bande la plus intense correspond à $^3\Gamma_{4b}$.

Figure 19 - Coefficient d'absorption dans l'ultraviolet d'un cristal de NiF_2 taillé perpendiculairement à l'axe < c > (spectre α). Lumière non polarisée. T ≃ 20°K .

1º Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$.

On observe une raie dipolaire magnétique vers 10.777 cm^{-1}, fine (~ 3 cm^{-1} à mi-hauteur) et dont la force d'oscillateur, voisine dans les spectres α et π est de l'ordre de 10^{-9} . Elle apparaît encore, très atténuée, dans le spectre σ, mais il est probable que cela provient d'une orientation imparfaite du cristal.

Cette raie exceptée, l'ensemble de la bande est de caractère dipolaire électrique.

De plus, le spectre α (*) est presque indépendant de la polarisation de la lumière, sauf pour la raie située vers 10.883 cm^{-1} : le cristal demeure donc pratiquement uniaxe. Les figures 20a et 20b représentent le coefficient d'absorption d'un échantillon pour les spectres σ et π. Le maximum d'absorption relatif à l'ensemble de la bande se situe vers 13.300 cm^{-1} pour le spectre σ et vers 12.750 cm^{-1} pour le spectre π.

Sur le tableau XVII sont indiquées les positions des principaux maxima d'absorption et des épaulements les plus marqués. Dans certains cas, les raies sont larges et l'indétermination sur le nombre d'onde assez importante. Il en résulte qu'il est parfois difficile de comparer les spectres σ et π, une raie sur l'un des spectres apparaissant sur l'autre comme un épaulement dont la position est un peu différente. L'indétermination sur les nombres d'onde est en général d'autant plus grande que ceux-ci sont plus élevés.

(*) Nous appellerons spectre α tout spectre étudié sur un cristal parallèle au plan (0,0,1), en lumière polarisée ou non.

2º Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4b}$.

La structure est moins riche. De plus, on n'observe pas de raie dipolaire magnétique. Le cristal est uniaxe pour cette transition.

La figure 21 représente le coefficient d'absorption d'un échantillon pour les spectres σ et π.

Sur le tableau XVIII sont indiquées les positions des principaux maxima ou épaulements des spectres.

Les mêmes remarques restent valables quant à la détermination précise des nombres d'onde et à la comparaison des différents spectres.

Les maxima d'absorption pour l'ensemble de la bande se situent vers 24600 cm^{-1} pour les spectres σ et π.

3. Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$.

Les bandes relatives à ces niveaux, et plus particulièrement à $^1\Gamma_{5a}$, ont donné lieu aux études les plus détaillées.

a) Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$.

La bande est encore entièrement dipolaire électrique. Cependant, le cristal n'apparaît plus comme uniaxe. On observe de petites variations pour le spectre α, suivant la polarisation de la lumière : de plus, ces variations ne sont pas toujours renouvelables d'une expérience à l'autre, ce qui indique qu'elles sont liées aux contraintes internes ; ainsi qu'on le verra plus loin, ces contraintes internes orientent partiellement les domaines magnétiques, ce qui explique les effets observés.

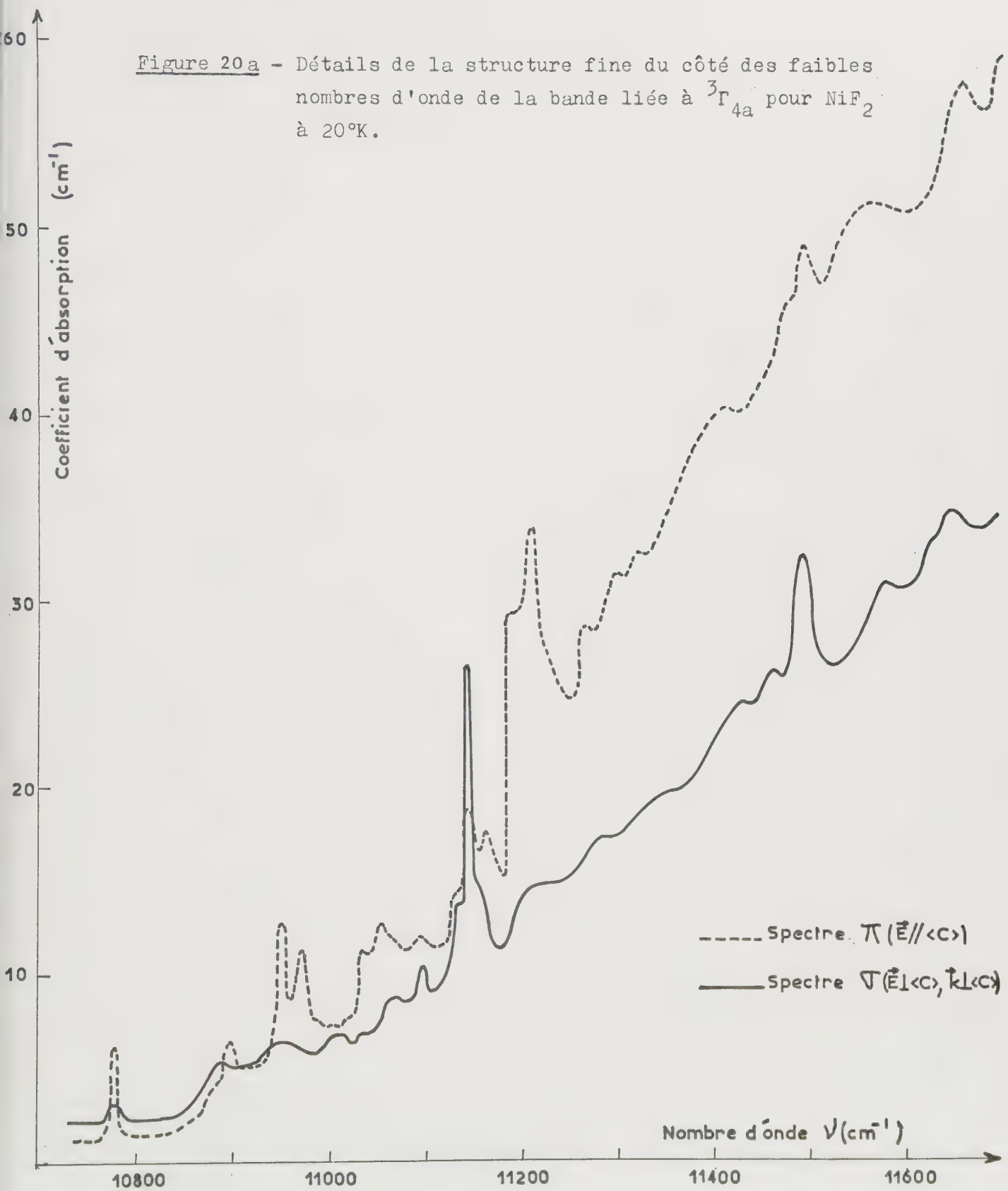
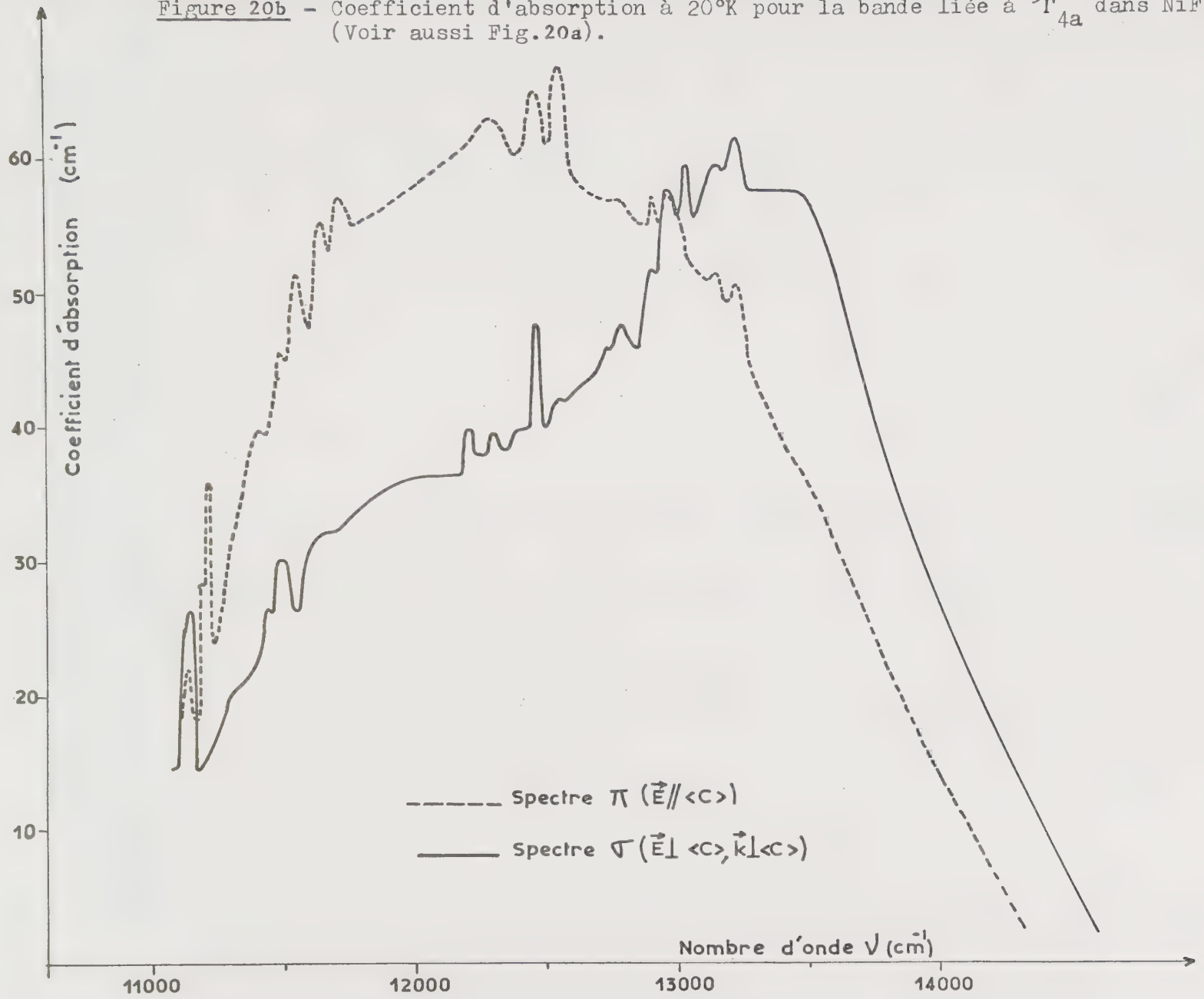


Figure 20a - Détails de la structure fine du côté des faibles nombres d'onde de la bande liée à $^3\Gamma_{4a}$ pour NiF_2 à 20°K.

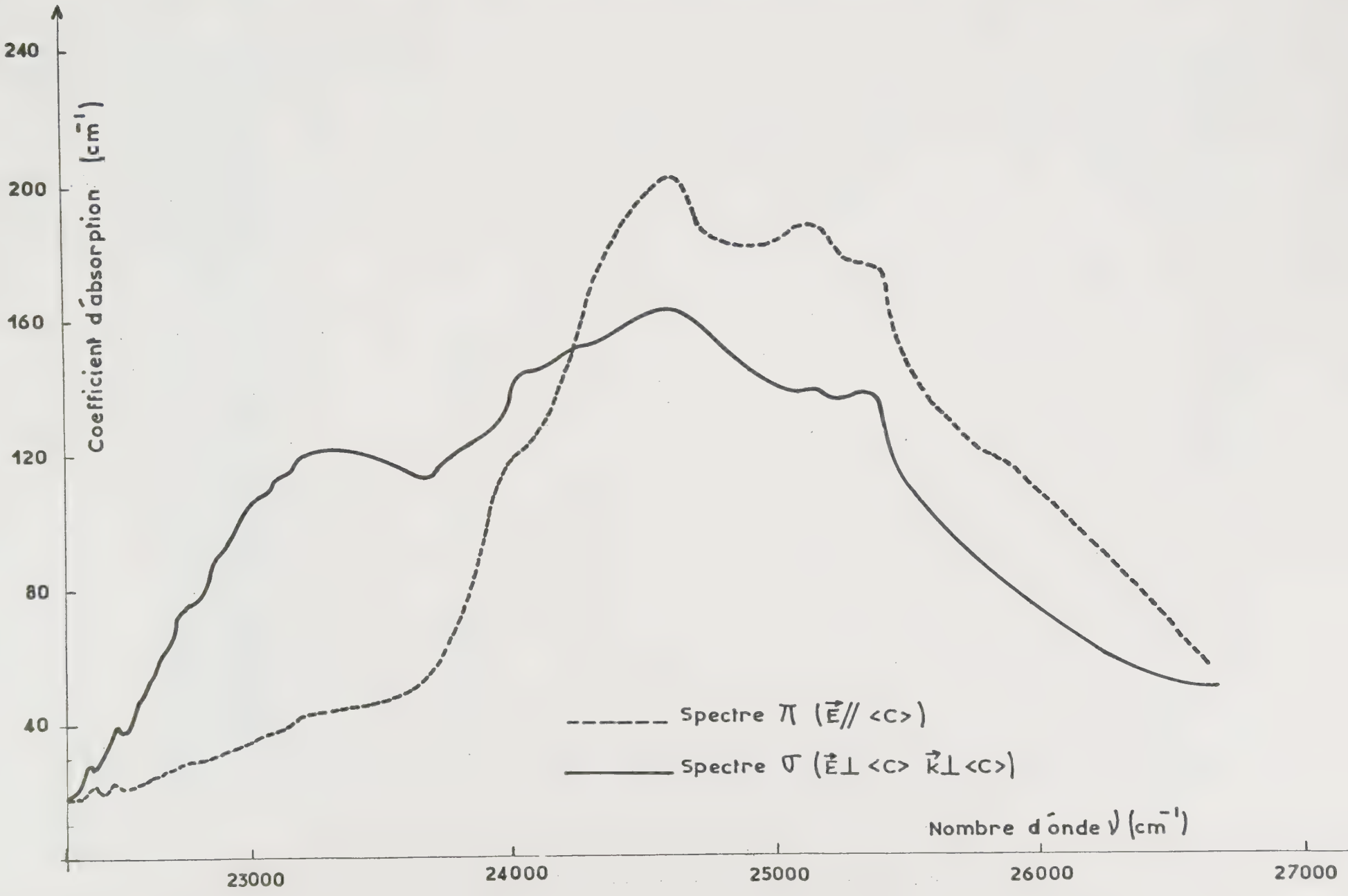
Figure 20b - Coefficient d'absorption à 20°K pour la bande liée à $^3\Gamma_{4a}$ dans NiF_2
(Voir aussi Fig.20a).



Nombre d'onde (cm^{-1})	observations	Nombre d'onde (cm^{-1})	observations.
10777	α, π Dipolaire magnétique.	11320	π
10883	α, σ	11410	α, σ, π
10898	π	11444	α, σ
10955	π	11463	α, σ
10969	π	11493	α, σ
10992	π	11555	π
11001	π	11585	α, σ
11020	π	11650	π
11032	π	12205	α, σ
11051	π	12295	α, σ
11064	π	12385	α, σ
11095	α, σ	12465	α, σ, π
11129	α, σ	12545	α, σ, π
11143	α, σ, π	12740	α, σ, π
11159	π	12790	α, σ
11194	π	12910	α, σ, π
11209	π	12970	α, σ
11228	α, σ	13030	α, σ
11266	π	13150	α, σ, π
11300	π	13225	α, σ

Tableau XVII - Positions des maxima d'absorption et des principaux épaulements pour les transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$ dans NiF_2 (T = 1,8°K). On a indiqué, pour chaque raie, les spectres où elle est le mieux observée. De plus, on a souligné les raies qui se prêtent à une détermination précise du nombre d'onde.

Figure 21 - Coefficient d'absorption à 20°K pour la bande liée à $^3\Gamma_{4b}$ dans NiF_2.



Nombre d'onde (cm^{-1})	Observations
<u>22389</u>	α, σ
<u>22436</u>	π
<u>22486</u>	α, σ, π
22575	α, σ
22625	π
22660	α, σ
22675 (?)	α, σ
22725	α, σ, π
22 800	α, σ, π
22 835	α, σ
23 230	α, σ
24 030	α, σ, π (Maximum absolu d'absorption)
24 600	α, σ, π " " "
25080	π } Peuvent correspondre à la même raie
25 150	α, σ }
25 330	π } " " " "
25 380	α, σ }

Tableau XVIII - <u>Positions des maxima d'absorption et des principaux épaulements pour les transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4b}$ dans NiF_2</u> . On a indiqué, pour chaque raie, les spectres où elle est le mieux observée. De plus, on a souligné les raies se prêtant à une détermination précise du nombre d'onde.

Sur le tableau XIX on a porté les positions des maxima d'absorption ou épaulements du spectre. La figure 22 représente le coefficient d'absorption pour les spectres σ et π, à 1,8°K, en fonction du nombre d'onde.

b) Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{5a}$.

Dans ce cas, il existe une raie dipolaire magnétique dans le spectre σ. Cette raie est très peu intense et son observation nécessite l'emploi d'un échantillon assez épais (au moins 2 mm) : elle est située à 20530 cm^{-1} et sa force d'oscillateur ne dépasse pas quelques 10^{-11} . La figure 23 représente la transmission d'un échantillon épais pour le spectre σ au voisinage de la raie dipolaire magnétique.

Si l'on excepte cette raie, la bande est de caractère dipolaire électrique. La figure 24 représente les coefficients d'absorption en fonction du nombre d'onde pour le spectre σ et le spectre π à 1,8°K. En certaines régions du spectre, on observe une structure compliquée dépendant de la polarisation où les raies individuelles, trop larges, ne peuvent guère être résolues : la figure 25 illustre cet aspect pour l'ensemble des raies situées vers 20900 cm^{-1}. Enfin, le tableau XX indique les positions des maxima d'absorption et des épaulements les plus importants. Des mesures d'absorption ont été effectuées par Belyaeva et al. [58] pour la bande considérée, en lumière non polarisée ; ces auteurs n'observent pas la bande à 20530 cm^{-1}, mais retrouvent les raies intenses. Les nombres d'ondes qu'ils indiquent diffèrent de quelques cm^{-1} de ceux que nous avons mesurés.

Sur la figure 26 sont tracées les intensités transmises, enregistrées à longueur d'onde fixe, pour un échantillon perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$ en lumière polarisée : la courbe (1) représente l'intensité transmise en fonction de l'angle de rotation du polariseur, le cristal étant fixe ; la courbe (2) s'obtient en maintenant fixe le polariseur et en faisant tourner le cristal dans son plan. Les résultats ne sont pas identiques : on conclut donc non seulement que le cristal est anisotrope mais encore qu'il est inhomogène. Il faut de plus remarquer que ni cette anisotropie ni cette inhomogénéité n'apparaissent à haute température.

E. VARIATION DES SPECTRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Si le spectre d'absorption varie très peu au-dessous de $20^{\circ}K$, il évolue par contre très rapidement entre $35^{\circ}K$ et $80^{\circ}K$, ainsi qu'en témoignent les figures 27 à 29.

Le point essentiel est la disparition de la structure fine. Cette structure est perceptible jusqu'au voisinage de la température de Néel, mais ne l'est plus au-dessus. On voit donc que la structure fine est liée à l'état magnétique du cristal. Les figures 27 à 29 concernent ${}^{1}\Gamma_{3a}$ et ${}^{1}\Gamma_{5a}$, mais on observe un comportement analogue du spectre pour ${}^{3}\Gamma_{4a}$ et ${}^{3}\Gamma_{4b}$.

Lorsque la température s'élève, l'ensemble du spectre se déplace vers les faibles nombres d'onde. Les mesures quantitatives sont assez difficiles en raison de la largeur assez importante des raies ; elles n'ont pu être effectuées que sur deux raies assez fines, situées vers 10777 et 20626 cm^{-1} à $1,8^{\circ}K$:

Nombre d'onde (cm^{-1})	Observations.
15085	α : épaulement (parfois observé seulement)
15159	π
15172	α, σ
15253	π
15286	α, σ
15360	α (parfois observé seulement), π: épaulement
15444	α, σ
15505	α, σ; π: épaulement
15560	π: épaulement
15730	α , σ , π: épaulement
16000	α , σ : épaulement

Tableau XIX - Positions des maxima d'absorption et épaulements du spectre pour les transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$ dans NiF_2 ($T = 1,8°K$).
Pour le spectre α, les intensités peuvent varier fortement d'une expérience à une autre.

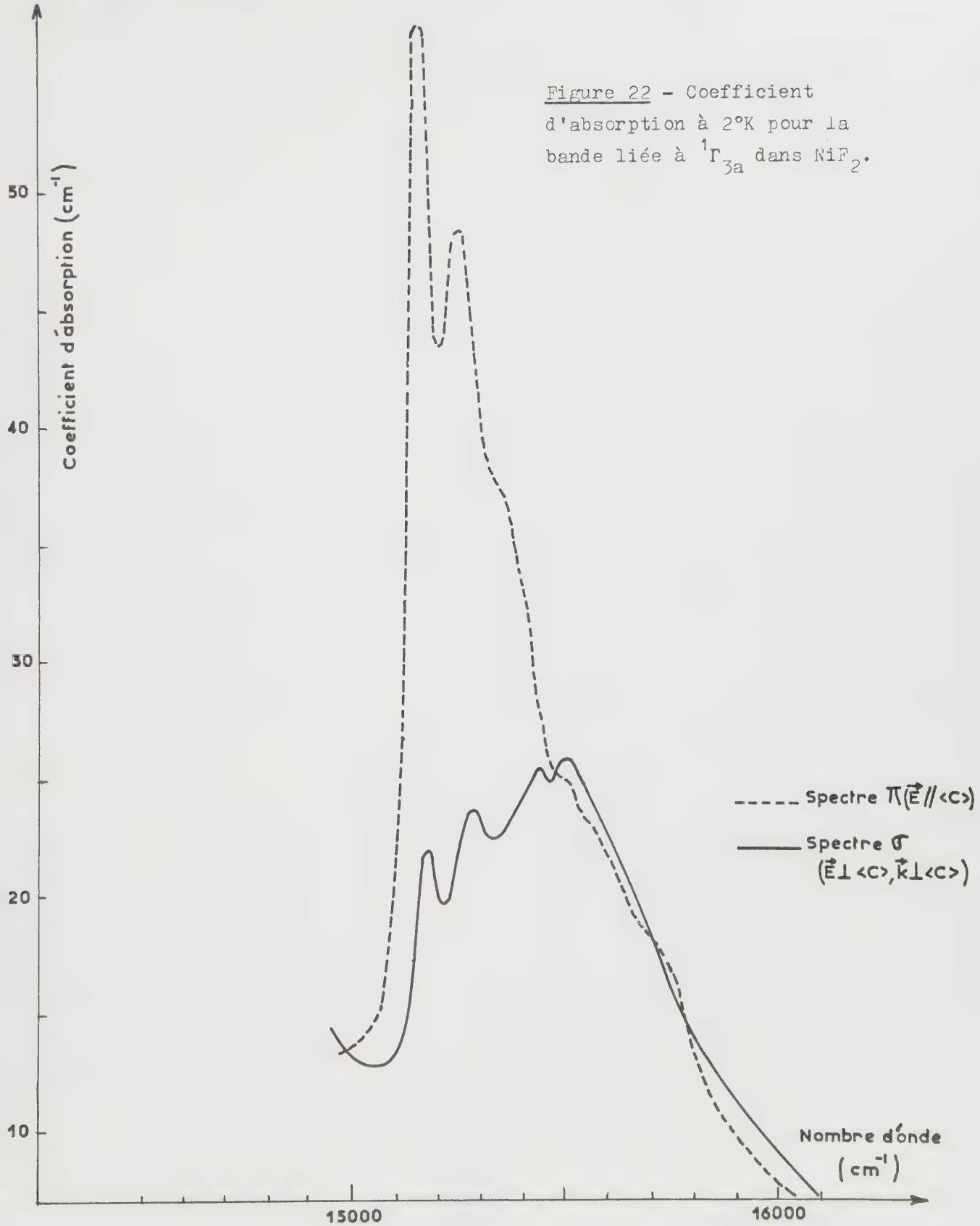


Figure 22 - Coefficient d'absorption à 2°K pour la bande liée à $^1\Gamma_{3a}$ dans NiF_2.

Figure 23 - Détail du spectre de transmission d'un échantillon épais de NiF_2 (3 mm) taillé parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$. La figure représente la transmission à 2°K pour le spectre σ et montre l'existence d'une raie faible, dipolaire magnétique, à 20.530 cm^{-1}.

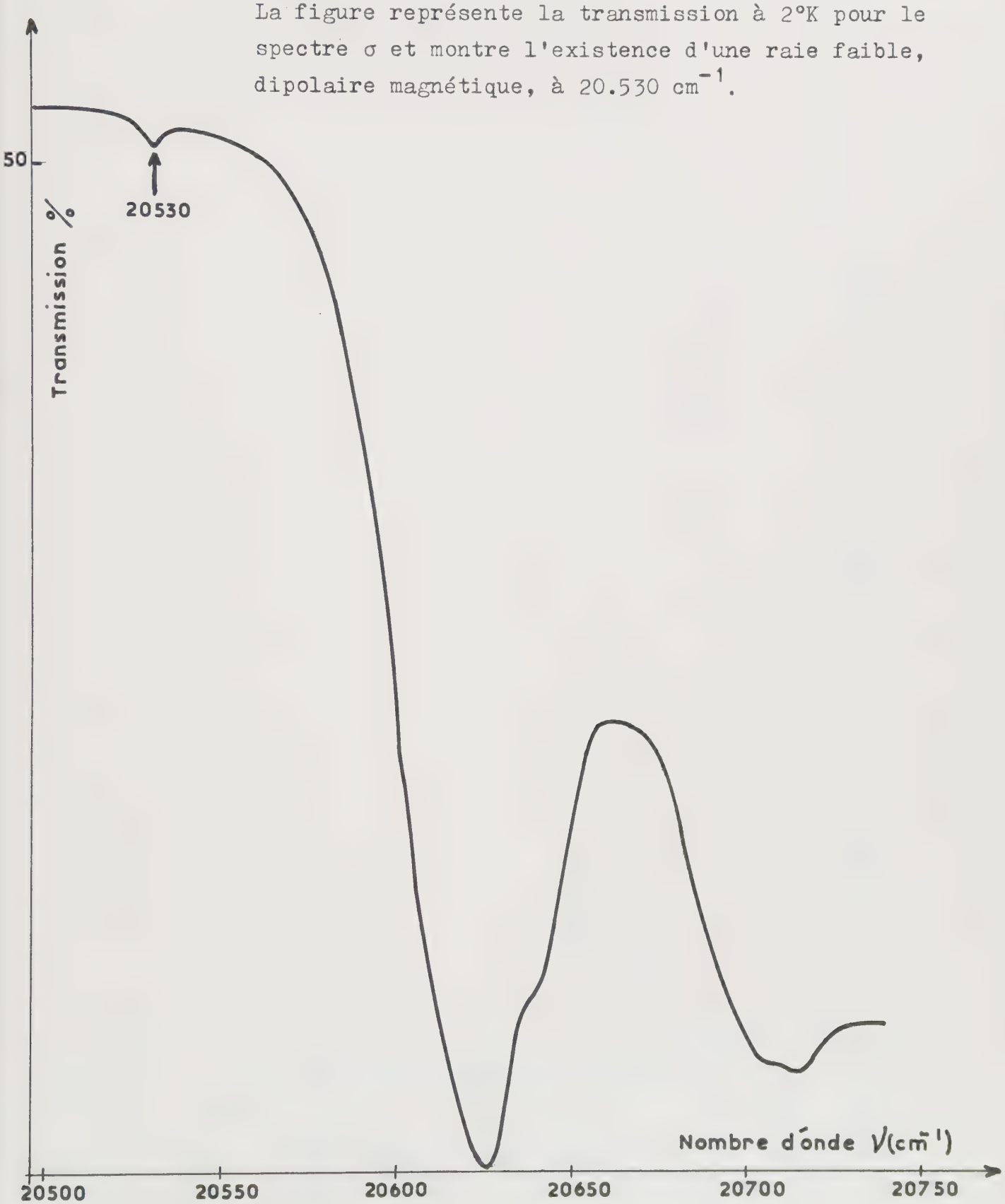
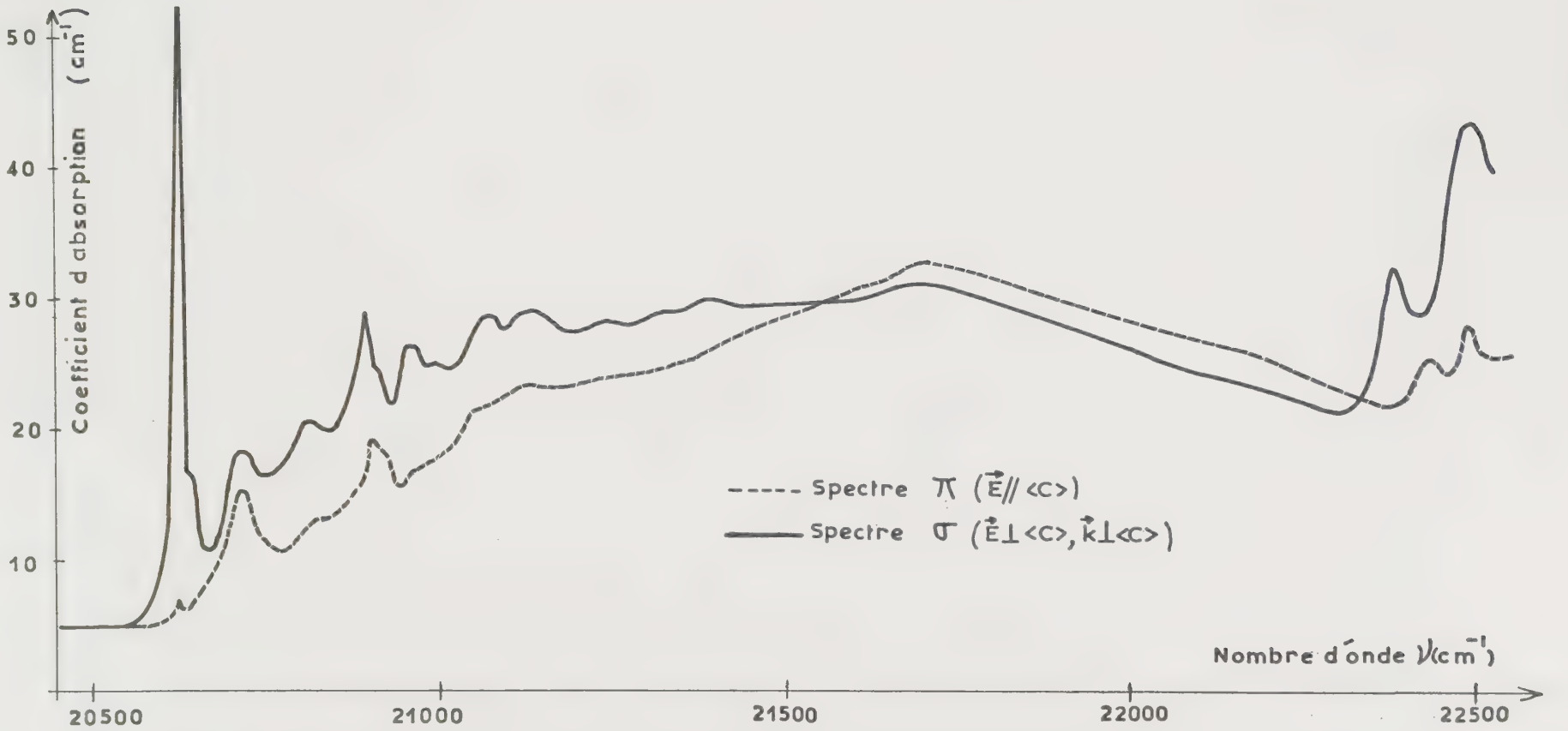


Figure 24 - Coefficient d'absorption à 2°K pour la bande liée à $^1\Gamma_{5a}$ dans NiF_2 .



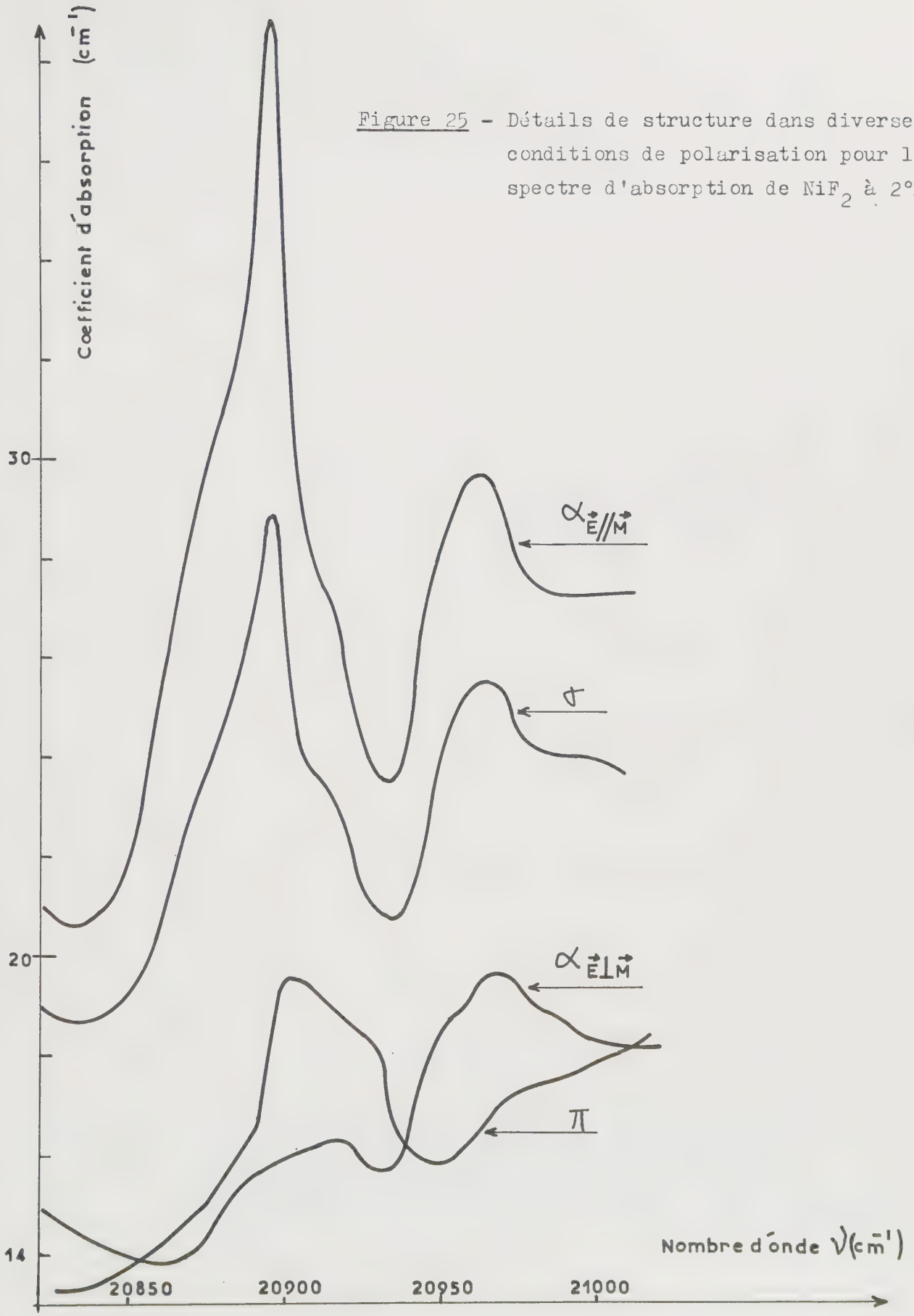


Figure 25 - Détails de structure dans diverses conditions de polarisation pour le spectre d'absorption de NiF_2 à 2°K.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Observations.
20530	σ; dipolaire magnétique très peu intense
20626	α, σ : intense et fine ; π : faible
20641	α, σ : épaulement plus ou moins marqué.
20707	α, σ, π : épaulement marqué.
20719	α, σ, π : intense.
20806	α, σ : intense, π : épaulement.
20817	α, σ : épaulement.
20875 à 20920	Structure compliquée comprenant en moins 3 raies α : intensité très variable présentant parfois un maximum marqué à 20895 cm^{-1}. σ : intense avec maximum marqué à 20895 cm^{-1} π : intense.
20944	α, σ : épaulement
20963	α, σ : assez intense ; π : épaulement.
21000 (?)	α, σ : très faible.
21075	α, σ : assez intense ; π : épaulement.
21130	α, σ : " " π : faible.
21235	α, σ : faible
21335	α, σ : assez intense ; π très faible.
21390	α, σ : " "
21450 ↓ 21700	α, σ, π : maxima d'absorption pour l'ensemble de la bande.

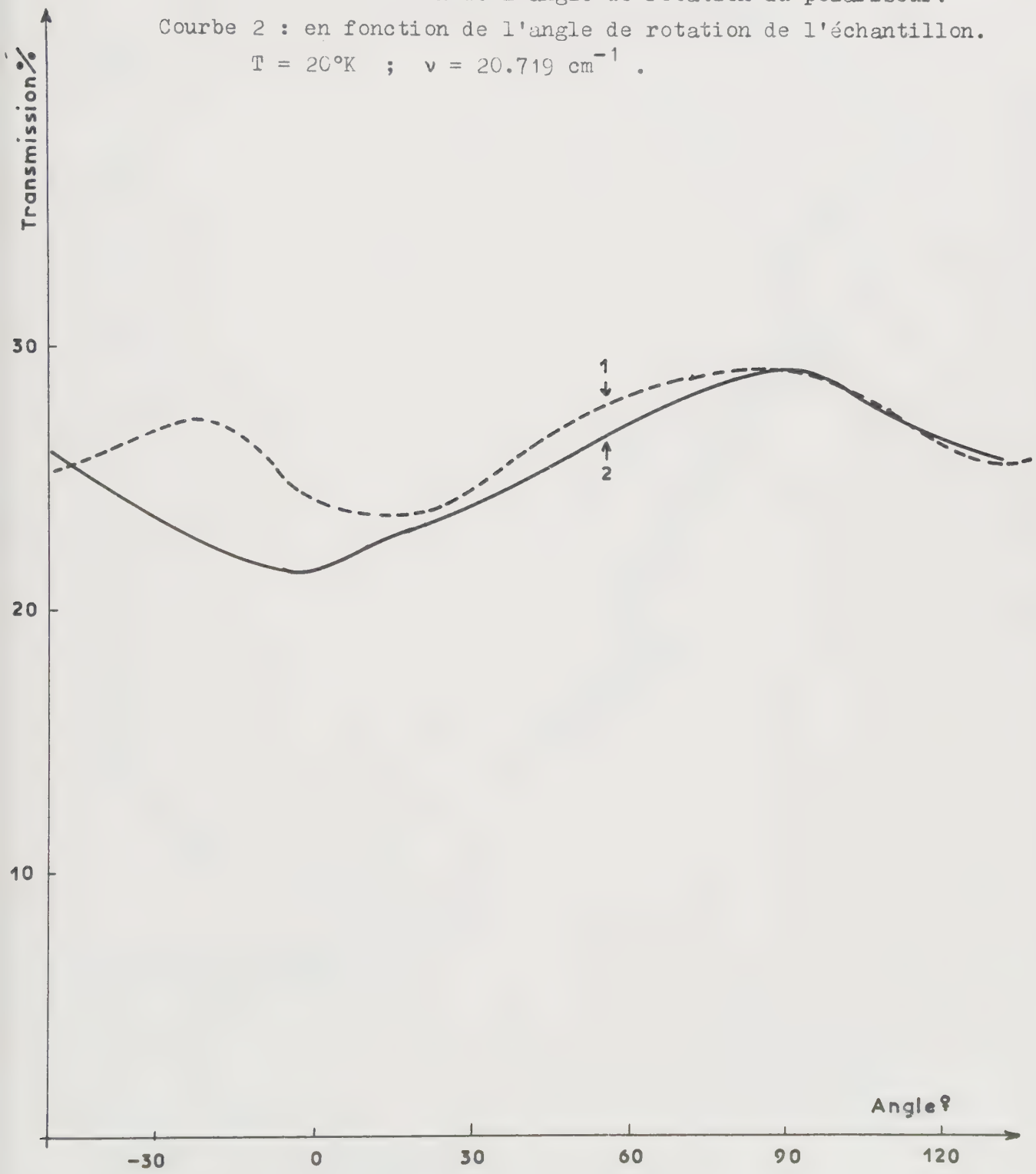
Tableau XX - Positions des maxima d'absorption et des principaux épaulements pour les transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{5a}$ dans NiF_2 (T = 1,8°K).
Pour le spectre α, les intensités peuvent varier fortement d'une expérience à une autre.

Figure 26 - Variation de la transmission pour le spectre α de NiF_2 en lumière polarisée.

Courbe 1 : en fonction de l'angle de rotation du polariseur.

Courbe 2 : en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon.

T = 20°K ; ν = 20.719 cm^{-1} .



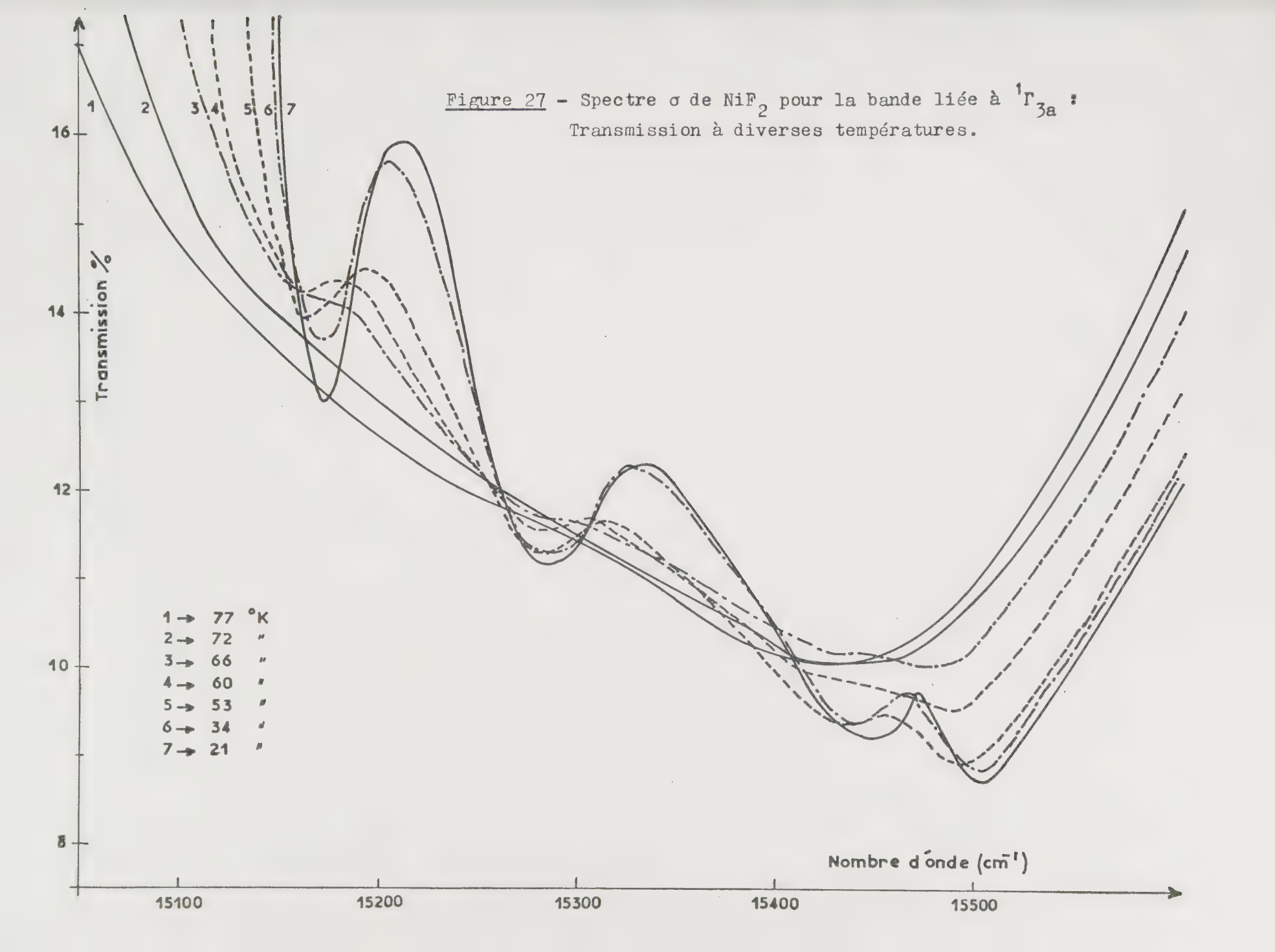


Figure 27 - Spectre σ de NiF_2 pour la bande liée à $^1\Gamma_{3a}$:
Transmission à diverses températures.

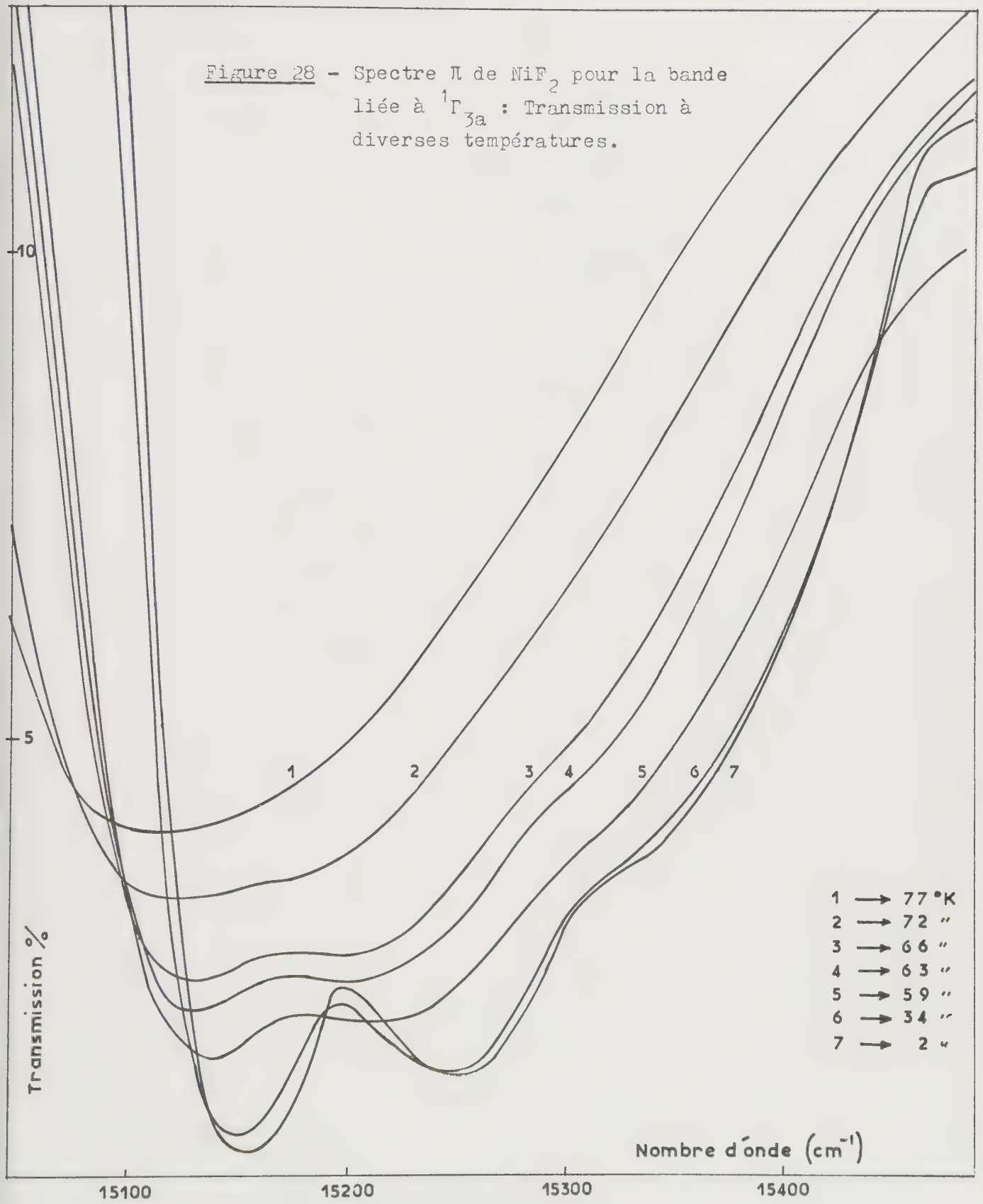
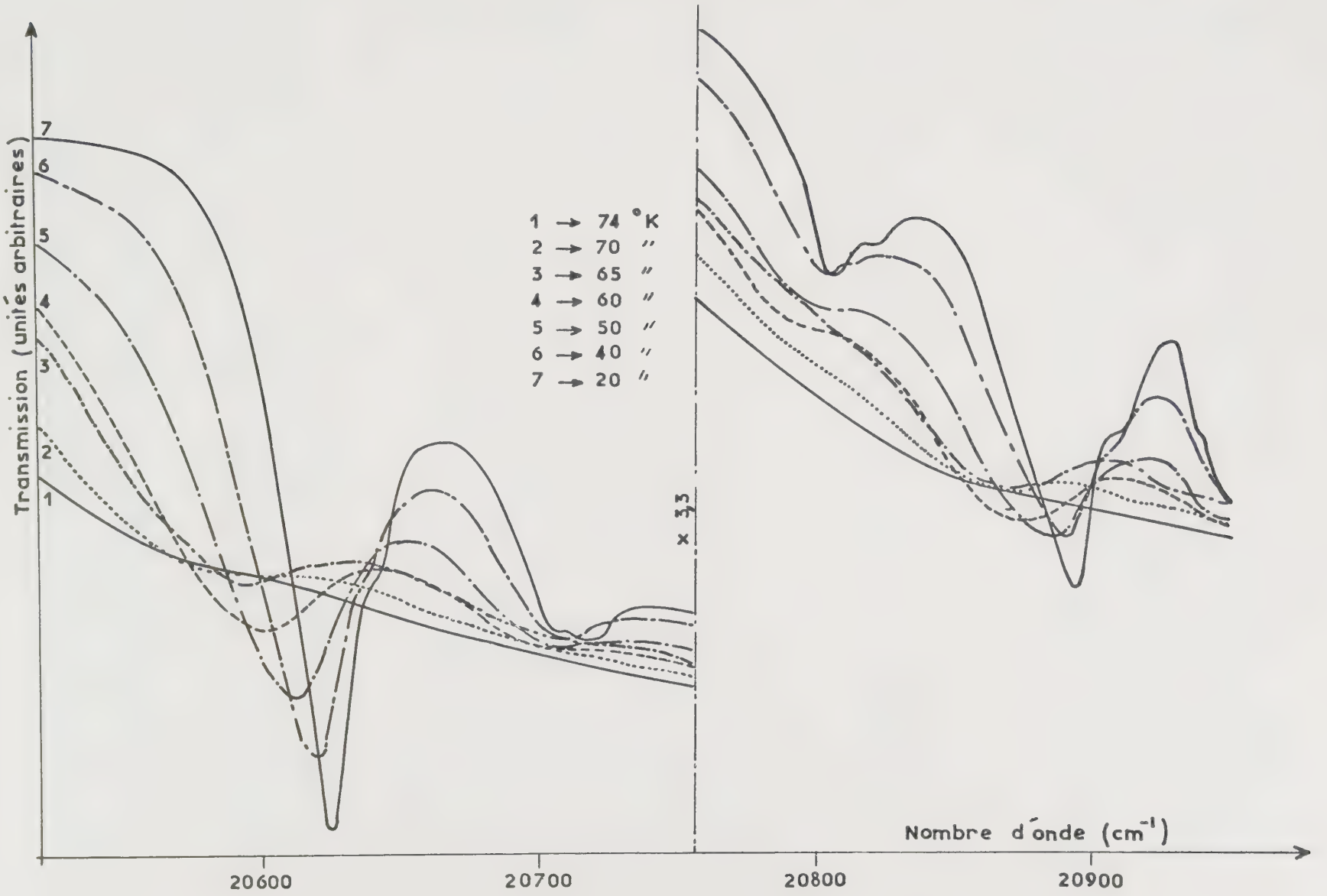


Figure 28 - Spectre π de NiF_2 pour la bande liée à $^1\Gamma_{3a}$: Transmission à diverses températures.

Figure 29 - Spectre σ de NiF_2 pour la bande liée à $^1\Gamma_{5a}$: Transmission à diverses températures.



la première assez peu intense s'élargit quand la température s'élève à tel point qu'elle n'est plus observable au-dessus de $55^{o}K$; la seconde, plus intense, apparaît encore jusqu'au voisinage de la température de Néel, mais son élargissement entraîne une grande imprécision sur son déplacement au-dessus de $55^{o}K$. La figure 30 représente les variations des nombres d'onde des deux raies.

F. INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LE SPECTRE A BASSE TEMPERATURE.

L'anisotropie optique présentée par les échantillons perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$ nous a fait soupçonner une influence sur le spectre d'absorption de la direction relative de l'orientation des domaines magnétiques et de la polarisation de la lumière. Pour de telles lames, il est possible, en appliquant un champ magnétique extérieur $\vec{H}$ assez modéré, d'orienter les domaines de façon déterminée : le moment magnétique $\vec{M}$ se dirige suivant celui des axes $\langle 1,0,0 \rangle$, $\langle \bar{1},0,0 \rangle$, $\langle 0,1,0 \rangle$, $\langle 0,\bar{1},0 \rangle$ qui fait avec le champ extérieur un angle inférieur à $\pi/4$.

Il n'apparaît d'effet important que pour les bandes relatives aux niveaux singulets de spin issus de $^{1}\Gamma_{3a}$ et $^{1}\Gamma_{5a}$. Nous décrirons plus particulièrement les expériences concernant la transition vers $^{1}\Gamma_{5a}$.

1° Transitions vers les niveaux issus de $^{1}\Gamma_{5a}$.

L'examen des figures 31 et 32 montre clairement que,

pour un nombre d'onde donné, l'intensité transmise dans le spectre α ne dépend que de l'angle du champ électrique $\vec{E}$ avec le moment magnétique (ou la direction moyenne des spins qui lui est perpendiculaire). Si, l'échantillon étant fixe, on fait tourner le polariseur, la transmission varie presque sinusoïdalement avec une période de π, le maximum correspondant à $\vec{E} \perp \vec{M}$. Lorsqu'on recommence l'expérience après avoir fait tourner de $\pi/2$ le cristal dans son plan, on retrouve la même variation de la transmission : en effet, le déplacement de la lame n'a pas changé l'angle $(\widehat{\vec{E},\vec{M}})$, car il s'est accompagné d'une permutation de l'axe cristallographique porteur du moment avec celui définissant la direction moyenne des spins. Lorsque, le polariseur étant fixe, on tourne le cristal, la variation de l'intensité présente une période de $\pi/2$ en raison de la brusque rotation de $\pi/2$ du système de spins quand l'angle $(\widehat{\vec{H},\vec{M}})$ dépasse $\pi/4$. On obtient donc seulement une moitié de la courbe précédente. Dans ces conditions, si $\vec{E} // \vec{H}$, on observe les arches inférieures ; si $\vec{E} \perp \vec{H}$, les arches supérieures. La comparaison des courbes tracées en maintenant respectivement le cristal fixe et le polariseur fixe, permet de conclure qu'en présence d'un champ magnétique extérieur, les lames sont optiquement homogènes.

Sur chacune des figures 33 et 34 trois enregistrements de la transmission sont présentés : ils ont été effectués à nombre d'onde constant et pour une direction fixe de polarisation de la lumière, en fonction de l'angle du champ magnétique $\vec{H}$ avec l'un des axes $\langle a \rangle$ (noté $\langle 1,0,0 \rangle$) du cristal, pour trois différentes valeurs de $(\widehat{\vec{E},\vec{H}})$: 0, $\pi/2$ et $\pi/4$; dans ce dernier cas, lorsque l'angle $(\widehat{\vec{H},\langle 1,0,0 \rangle})$ atteint $\pi/4$, le moment magnétique tourne brusquement de $\pi/4$, ce qui fait varier l'angle $(\widehat{\vec{E},\vec{M}})$

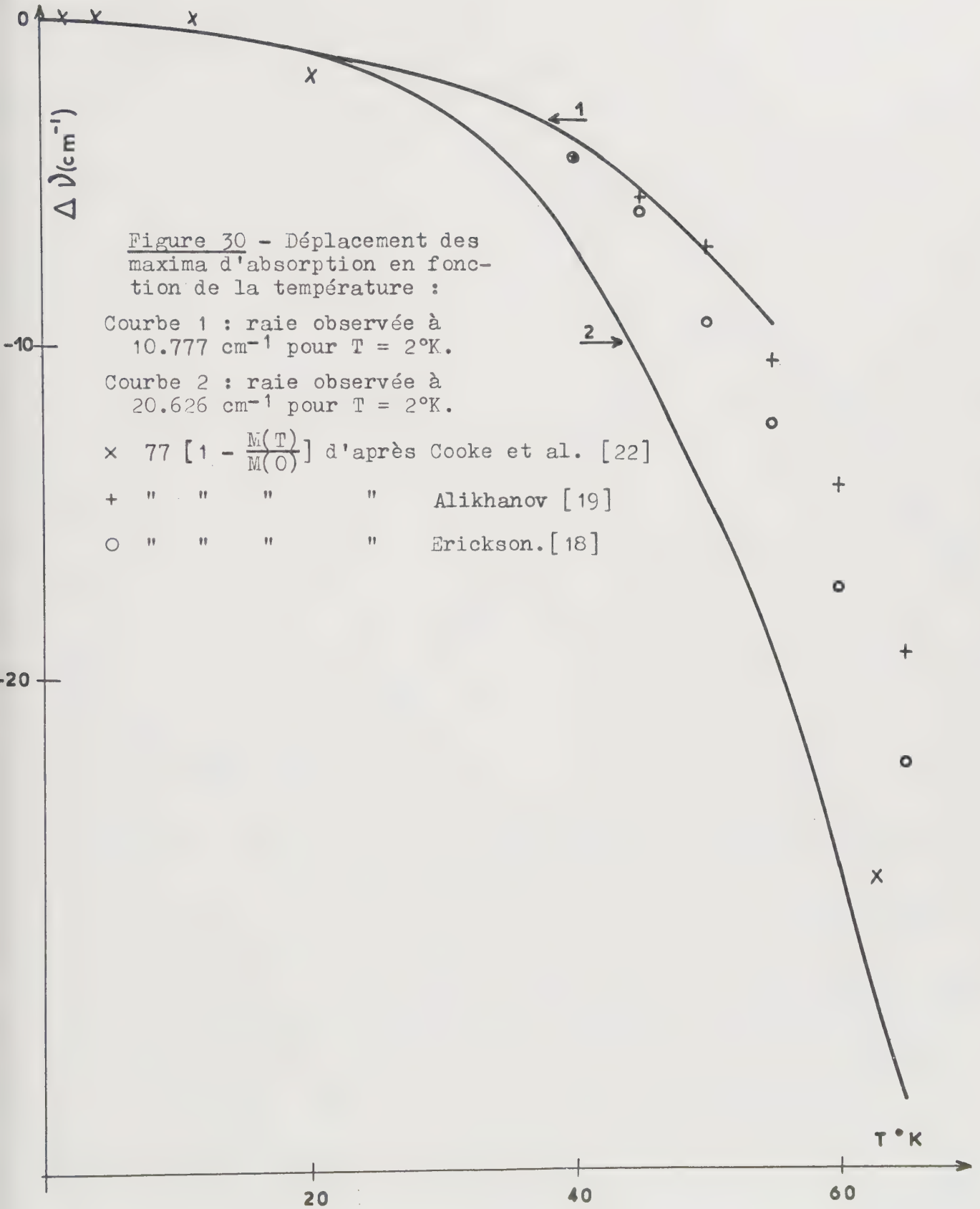


Figure 30 - Déplacement des maxima d'absorption en fonction de la température :

Courbe 1 : raie observée à 10.777 cm^{-1} pour T = 2°K.

Courbe 2 : raie observée à 20.626 cm^{-1} pour T = 2°K.

× 77 $\left[1 - \frac{M(T)}{M(0)}\right]$ d'après Cooke et al. [22]

\+ " " " " Alikhanov [19]

○ " " " " Erickson. [18]

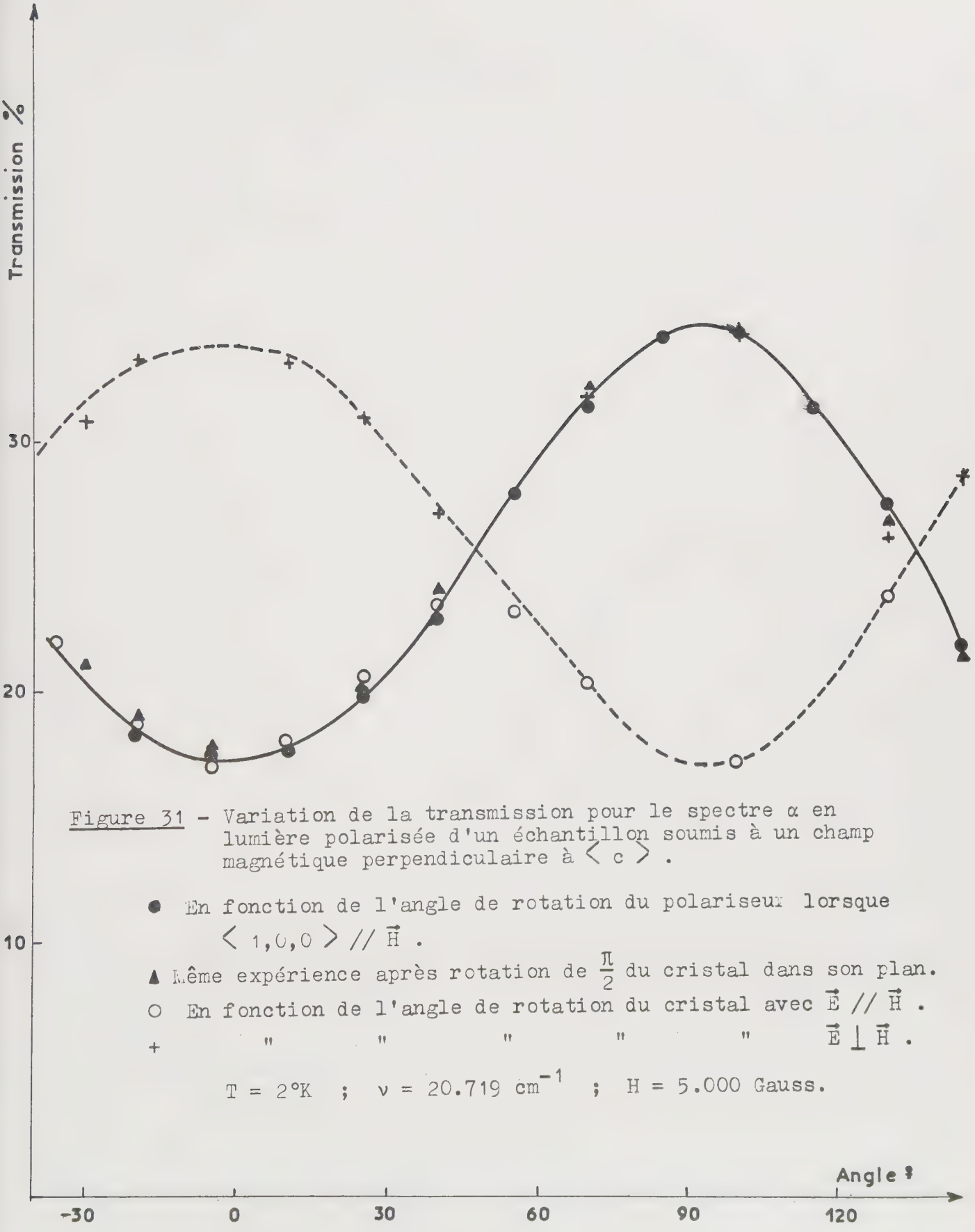


Figure 31 - Variation de la transmission pour le spectre α en lumière polarisée d'un échantillon soumis à un champ magnétique perpendiculaire à $\langle c \rangle$.

● En fonction de l'angle de rotation du polariseur lorsque $\langle 1,0,0 \rangle // \vec{H}$.

▲ Même expérience après rotation de $\frac{\pi}{2}$ du cristal dans son plan.

○ En fonction de l'angle de rotation du cristal avec $\vec{E} // \vec{H}$.

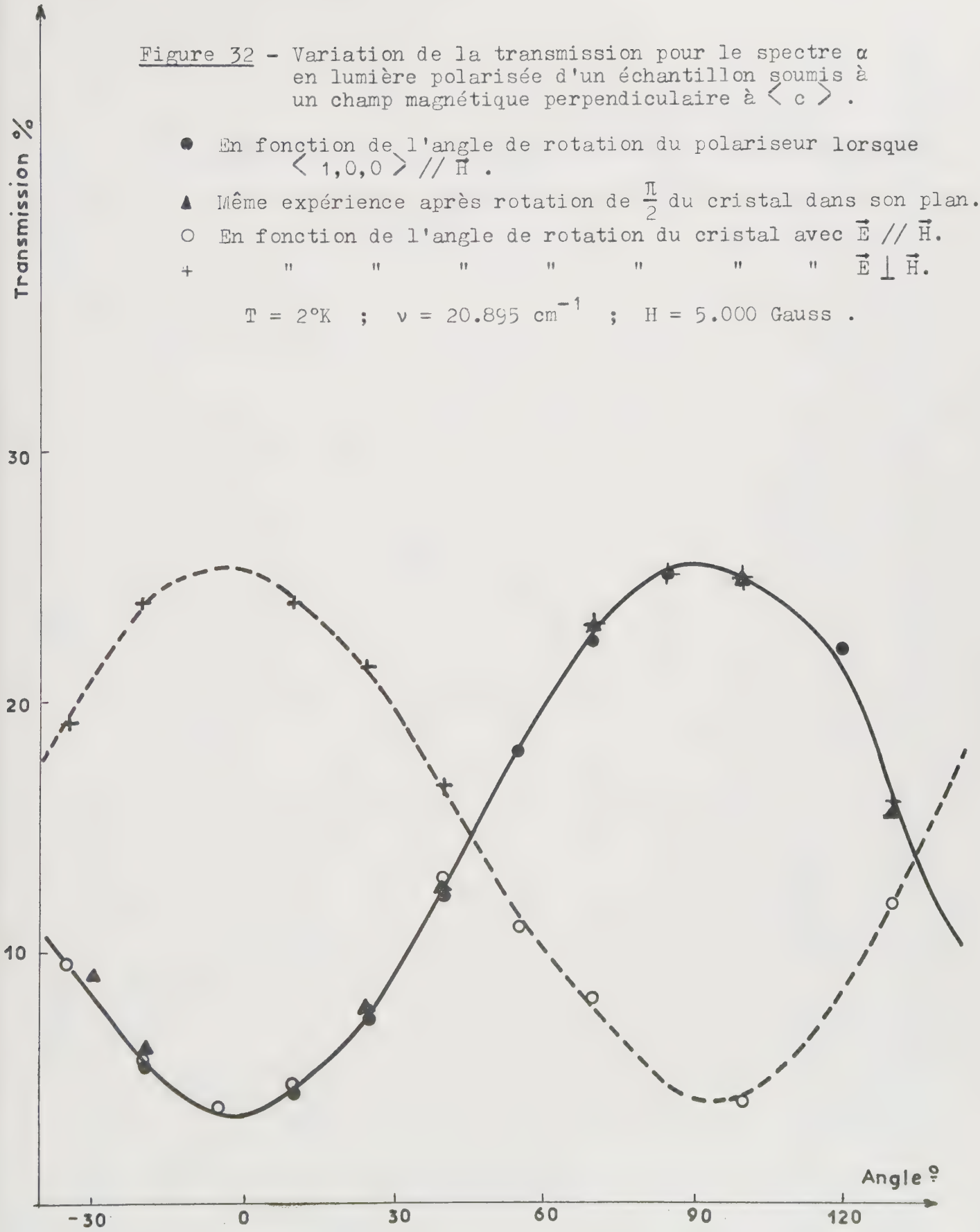
\+ " " " " " $\vec{E} \perp \vec{H}$.

T = 2°K ; ν = 20.719 cm^{-1} ; H = 5.000 Gauss.

Figure 32 - Variation de la transmission pour le spectre α en lumière polarisée d'un échantillon soumis à un champ magnétique perpendiculaire à $\langle c \rangle$.

- ● En fonction de l'angle de rotation du polariseur lorsque $\langle 1,0,0 \rangle // \vec{H}$.
- ▲ Même expérience après rotation de $\frac{\pi}{2}$ du cristal dans son plan.
- ○ En fonction de l'angle de rotation du cristal avec $\vec{E} // \vec{H}$.
- \+ " " " " " " " $\vec{E} \perp \vec{H}$.

T = 2°K ; ν = 20.895 cm^{-1} ; H = 5.000 Gauss .



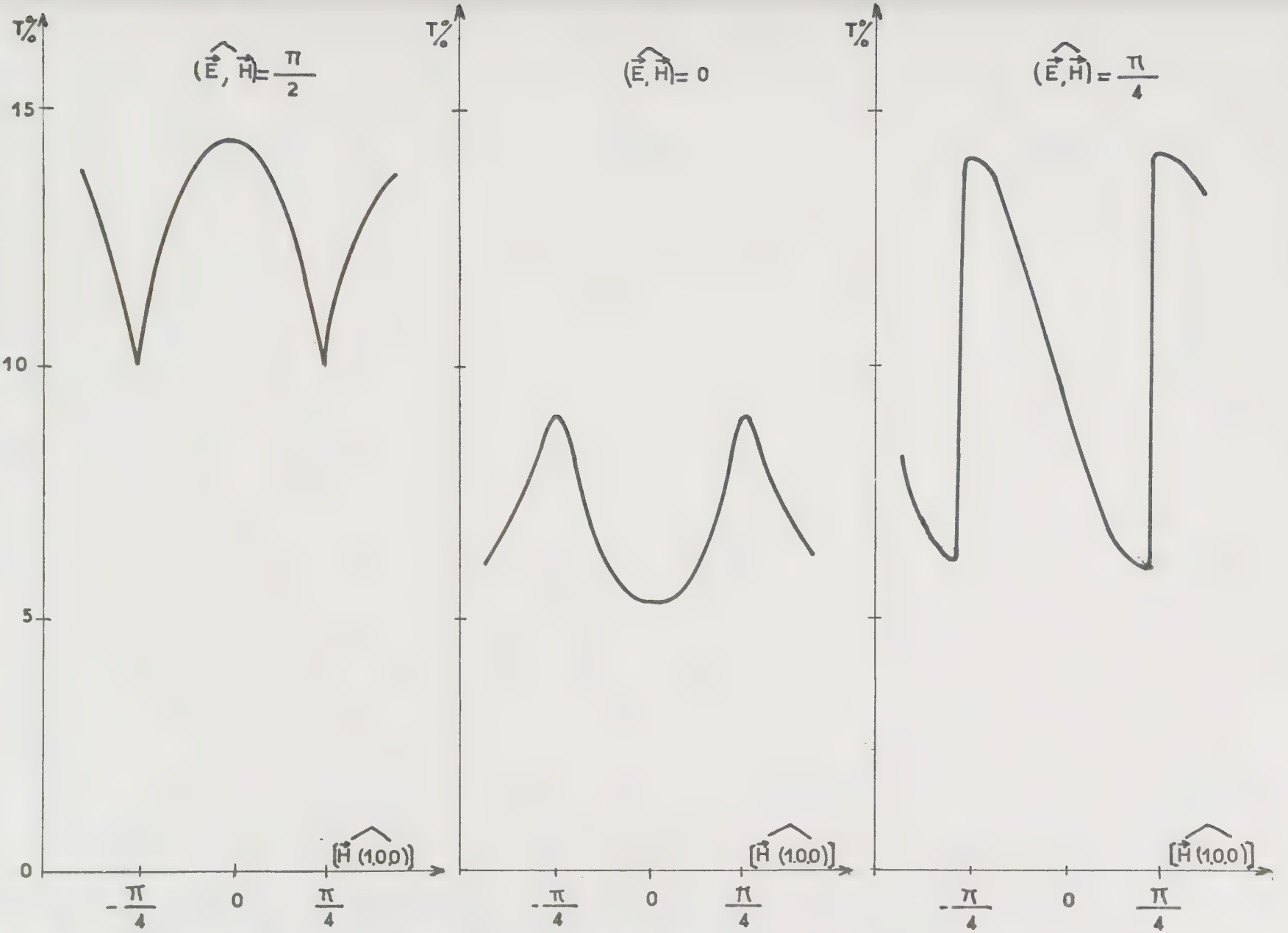


Figure 33 - Variation de la transmission pour le spectre α en lumière polarisée d'un échantillon soumis à un champ magnétique perpendiculaire à $\langle c \rangle$ en fonction de l'angle $[\vec{H}; 1,0,0]$, avec diverses orientations relatives de $\vec{E}$ et de $\vec{H}$.

T = 1,8°K ; ν = 21.075 cm^{-1} ; H = 6.000 Gauss .

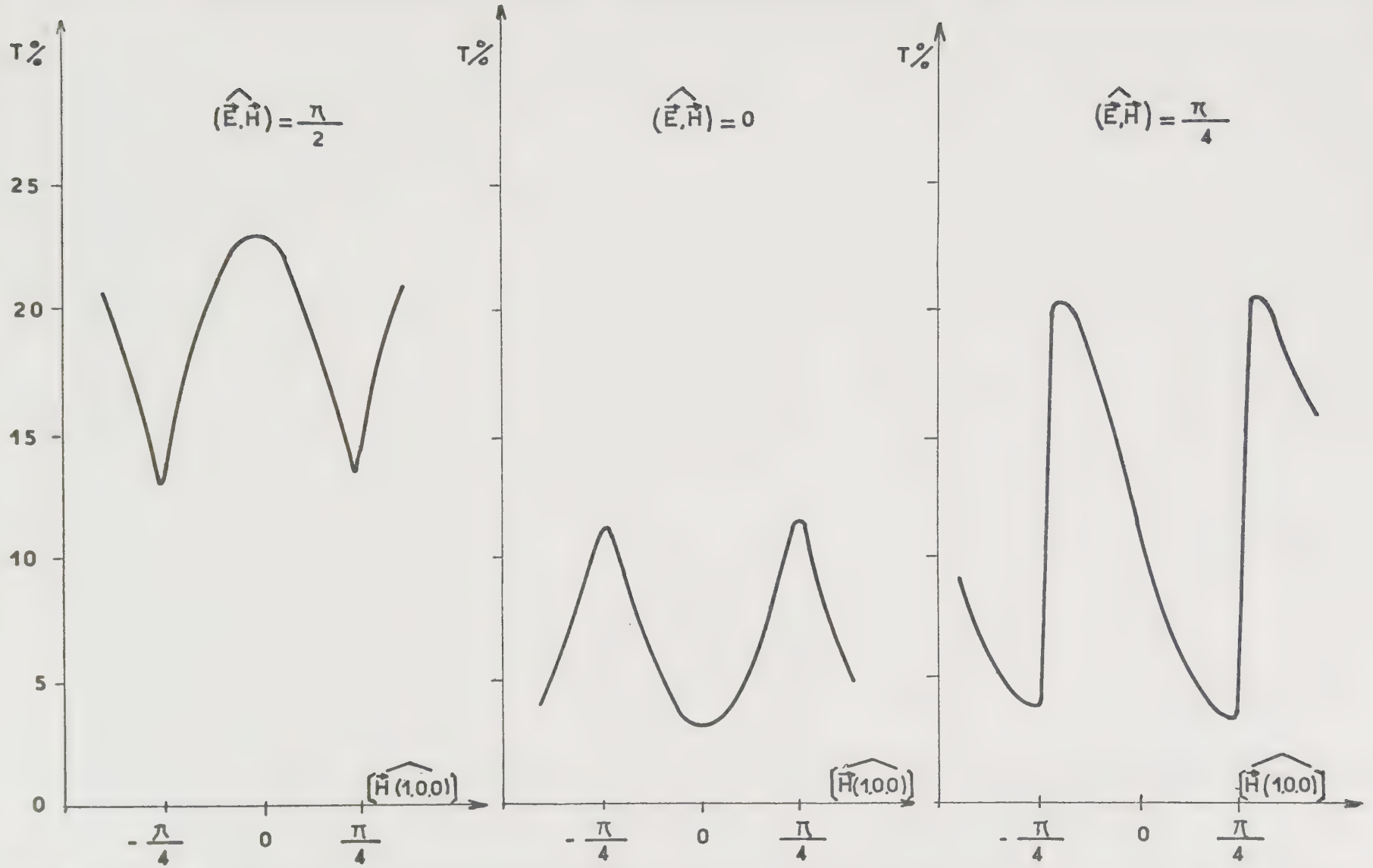


Figure 34 - Variation de la transmission pour le spectre α en lumière polarisée d'un échantillon soumis à un champ magnétique perpendiculaire à $\langle c \rangle$ en fonction de l'angle $[\widehat{\vec{H} ; 1,0,0}]$, avec diverses orientations relatives de $\vec{E}$ et de $\vec{H}$.

T = 1,8°K ; ν = 20.895 cm^{-1} ; H = 6.000 Gauss .

de 0 à $\pi/2$; l'absorption qui était maximum devient minimum et la courbe de transmission présente une forte discontinuité ; la lecture de l'angle pour lequel a lieu la rotation des domaines se fait dans les meilleures conditions si $(\vec{E},\vec{H}) = \pi/4$: on mesure alors effectivement une valeur de $\pi/4$ pour $(\vec{H},\langle 1,0,0\rangle)$, aux erreurs expérimentales près qui sont de l'ordre de 2 à 3°. Si l'on change le sens de rotation du cristal, la position de la discontinuité se déplace de 3° environ : ce déplacement devrait dépendre de la valeur du champ magnétique et de la qualité de l'échantillon, puisqu'il est lié au couple nécessaire pour faire tourner les domaines.

Avec les cristaux utilisés, un champ de quelques centaines de gauss suffit à orienter la quasi-totalité des domaines. Au-delà de 1.000 G, on n'observe aucune variation supplémentaire du spectre. De plus, lorsque l'on diminue progressivement le champ magnétique jusqu'à l'annuler, il n'apparaît pas de changement dans le spectre : les domaines demeurent orientés.

L'application d'un champ magnétique ne modifie pas le spectre des lames contenant l'axe $\langle c\rangle$, même pour des valeurs du champ dépassant 10.000 G. Les utilisations successives de bobines créant respectivement un champ parallèle à $\langle 0,1,0\rangle$ et un champ parallèle à $\langle 1,0,0\rangle$ pour l'étude d'échantillons parallèles au plan (1,0,0), ont conduit à des résultats négatifs : on pensait obtenir deux spectres σ différents, les coefficients d'absorption correspondant respectivement à $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$ et $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$; en fait, on trouve que le coefficient d'absorption, non affecté par le champ, a une valeur intermédiaire entre $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$ et $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$. Il est probable que l'échec de ces expériences est dû à la mauvaise qualité des cristaux employés : les contraintes exis-

tant dans les lames taillées parallèlement au plan (1,0,0) empêchent la libre rotation des domaines sous l'action du champ extérieur.

Sur les figures 35 et 36 on a porté, en fonction du nombre d'onde, les coefficients d'absorption maximum $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$ et minimum $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$, ainsi que leur différence. On remarque (Fig.36) que pour la raie située vers 20625 cm^{-1}, l'absorption est pratiquement insensible à l'orientation des domaines. Sur le tableau XXI nous indiquons la valeur de $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$ pour les autres raies importantes.

La différence $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$ est maximum pour la raie située vers 20895 cm^{-1}. La figure 23 montre qu'au voisinage de 20900 cm^{-1} l'allure du coefficient d'absorption varie lorsque l'on passe de $\vec{E}//\vec{M}$ à $\vec{E}\perp\vec{M}$, en raison de la présence de plusieurs raies assez proches, aux comportements différents.

2° Transitions vers les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$.

Pour la bande correspondant à $^1\Gamma_{3a}$ les phénomènes sont similaires. Cependant, si les directions de polarisation $\vec{E}//\vec{M}$ et $\vec{E}\perp\vec{M}$ définissent encore des extrema d'absorption, ce ne sont plus toujours respectivement un maximum et un minimum. Sur la figure 37 sont représentés, en fonction du nombre d'onde, $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$, $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$ et leur différence. On voit que dans la région des petits nombres d'onde, $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} > \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$; au contraire, dans la zone des grands nombres d'onde, $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} < \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$. La différence $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$ s'annule vers 15280 cm^{-1}. Pour $\vec{E}\perp\vec{M}$, le maximum d'absorption à 15360 cm^{-1} ainsi que l'épaulement vers 15085 cm^{-1}, notés sur le tableau XIX, disparaissent ; par contre, les épaule-

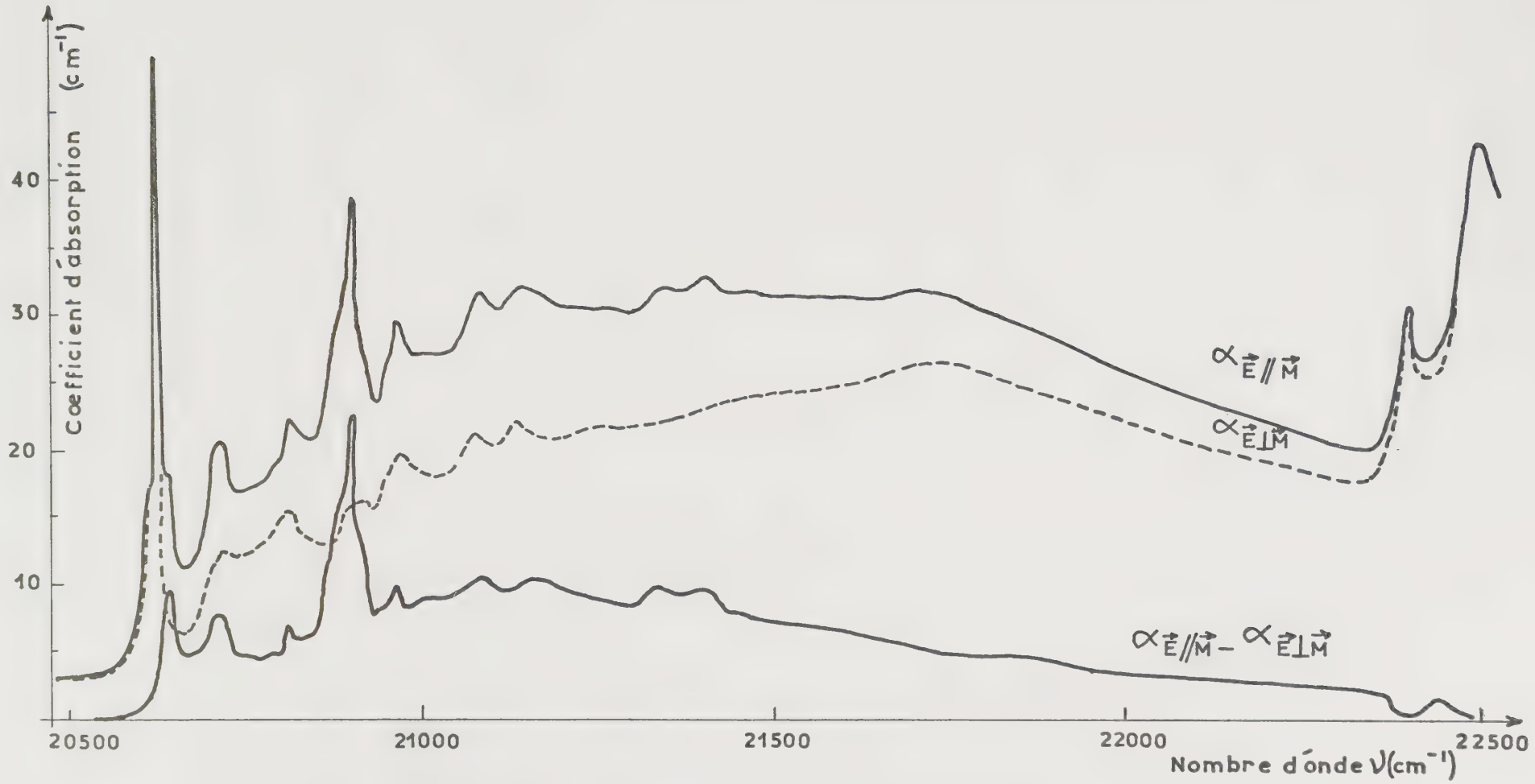


Figure 35 - Coefficients d'absorption $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$, $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$, et différence $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$ pour la bande liée à $^1\Gamma_{5a}$. T = 1,8°K .

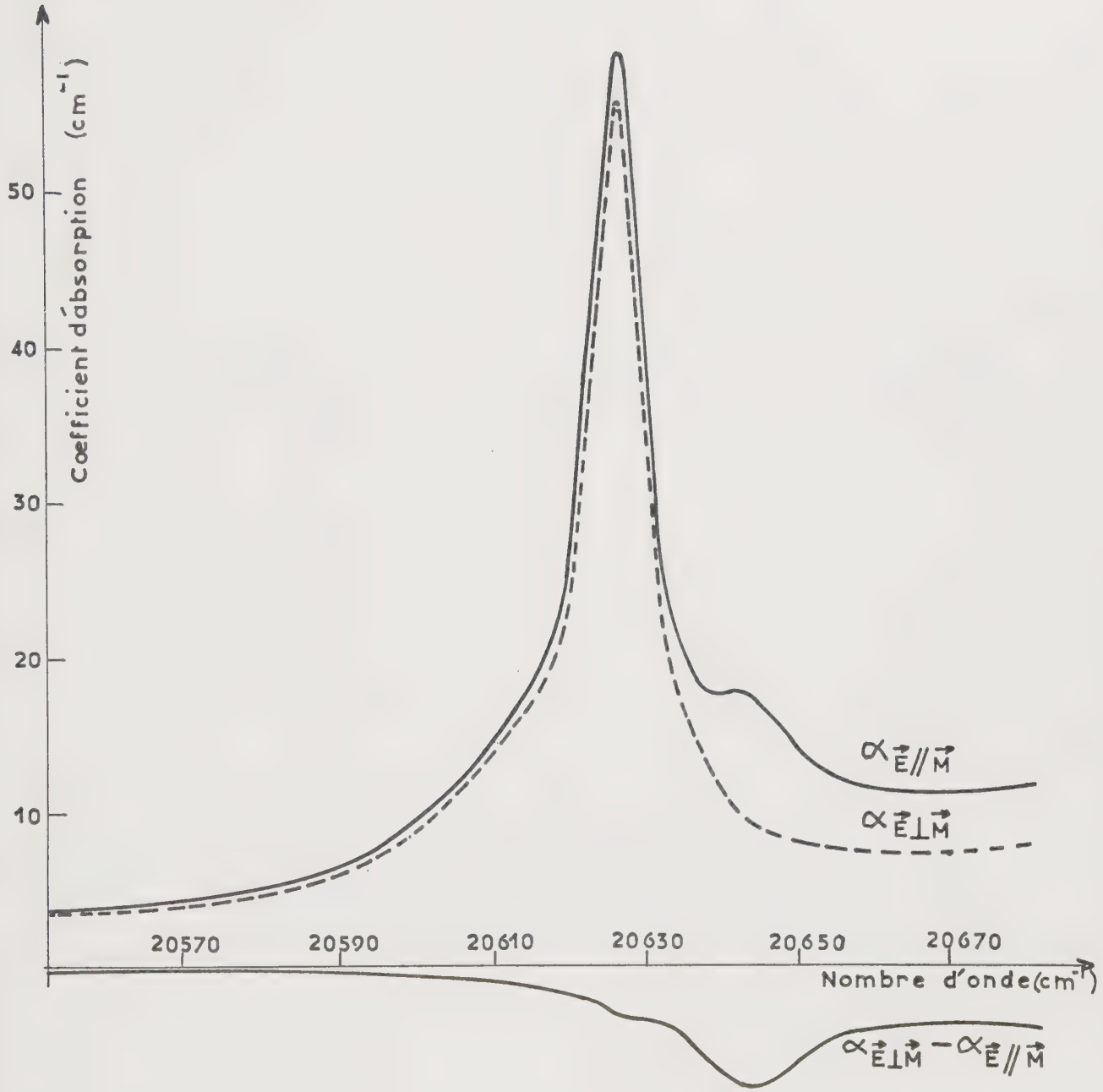


Figure 36 - Coefficients d'absorption $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$, $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$, et différence $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$ au voisinage de 20.630 cm^{-1} . T = 1,8°K .

Nombre d'onde (cm^{-1})	Différence (cm^{-1}) $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$
20719	8
20806	7
20895	23
20963	11
21075	11
21130	10

Tableau XXI - Différence des coefficients d'absorption $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$ pour quelques raies importantes correspondant aux niveaux issus de $^1\Gamma_{5a}$.

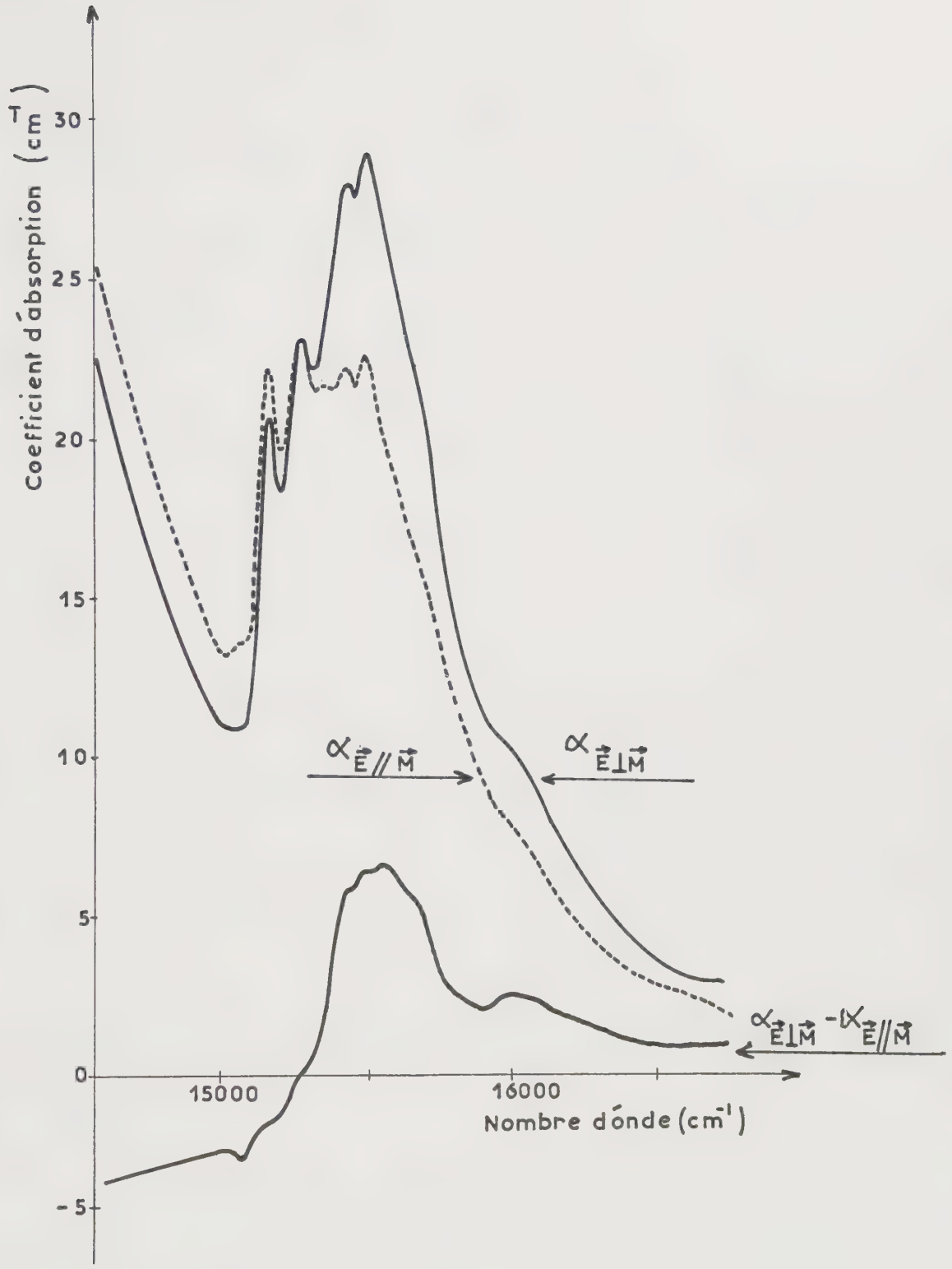


Figure 37 - Coefficients d'absorption $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$, $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$, et différence $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}} - \alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$ pour la bande liée à $^1\Gamma_{3a}$. T = 1,8°K .

ments à 15.700 et 16.000 cm^{-1} sont plus marqués.

3° Autres transitions.

L'intensité de la bande associée aux niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$ est peu influencée par l'orientation des domaines sauf au voisinage de la raie à 10.883 cm^{-1}. Nous avons déjà noté que dans cette région le composé n'apparaît pas comme rigoureusement uniaxe.

Pour la bande relative aux niveaux $^3\Gamma_{4b}$, aux erreurs expérimentales près, il n'a pas été possible de mettre en évidence un effet dû à l'orientation des domaines.

Enfin, Ferguson et al. [54] ont montré l'influence de la direction relative de $\vec{E}$ et de $\vec{M}$ pour les niveaux issus de $^3\Gamma_5$. Dans ce cas, un champ magnétique était appliqué à un cristal contenant l'axe <c>. Rappelons que cette bande d'absorption présente, au moins partiellement, un caractère dipolaire magnétique.

G. INFLUENCE D'UNE CONTRAINTE UNIAXIALE SUR LE SPECTRE A BASSE TEMPERATURE.

On a appliqué une contrainte uniaxiale afin de confirmer, par une autre méthode, les résultats du paragraphe précédent. Il s'agissait, en particulier, d'orienter les domaines dans des lames parallèles au plan (1,0,0) : dans ce cas, en effet, l'utilisation d'un champ magnétique extérieur avait conduit à un échec.

La lame, perpendiculaire à l'axe $\langle 1,0,0\rangle$, est soumise à une contrainte parallèle à cet axe, qui coïncide avec la direction de propagation de la lumière. On s'attend à observer sous contrainte un spectre σ correspondant à $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$; en l'absence de force, le coefficient d'absorption doit être intermédiaire entre $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}}$ et $\alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$.

En fait, les résultats sont compliqués par deux phénomènes :

- En dehors de tout effet lié à l'orientation des domaines, la contrainte modifie les niveaux, en faisant en particulier varier le champ cristallin, d'où un déplacement des positions des raies ;
- La géométrie des lames, qu'il a été nécessaire d'adopter en raison de la faible transparence des cristaux, est très défavorable à l'obtention de contraintes homogènes : l'échantillon se présente comme une lame mince pressée entre deux enclumes, et on ne peut raisonnablement espérer une contrainte uniaxiale rigoureusement parallèle à l'axe $\langle 1,0,0\rangle$ et uniformément répartie. Il s'ensuit un élargissement important des raies, chaque point de l'échantillon ayant un spectre d'absorption différent.

La figure 38 présente, pour des contraintes croissantes appliquées, l'évolution d'une raie d'absorption relative à la transition vers le niveau $^1\Gamma_{5a}$. Cette raie, située à 20895 cm^{-1} (à 2°K) en l'absence de contrainte, est particulièrement intéressante à étudier, d'une part parce qu'elle n'est pas trop large , d'autre part parce que son intensité est très sensible à l'orientation des domaines. On observe :

- Un déplacement de la position du maximum d'absorption. Ce déplacement varie à peu près linéairement avec la contrainte.

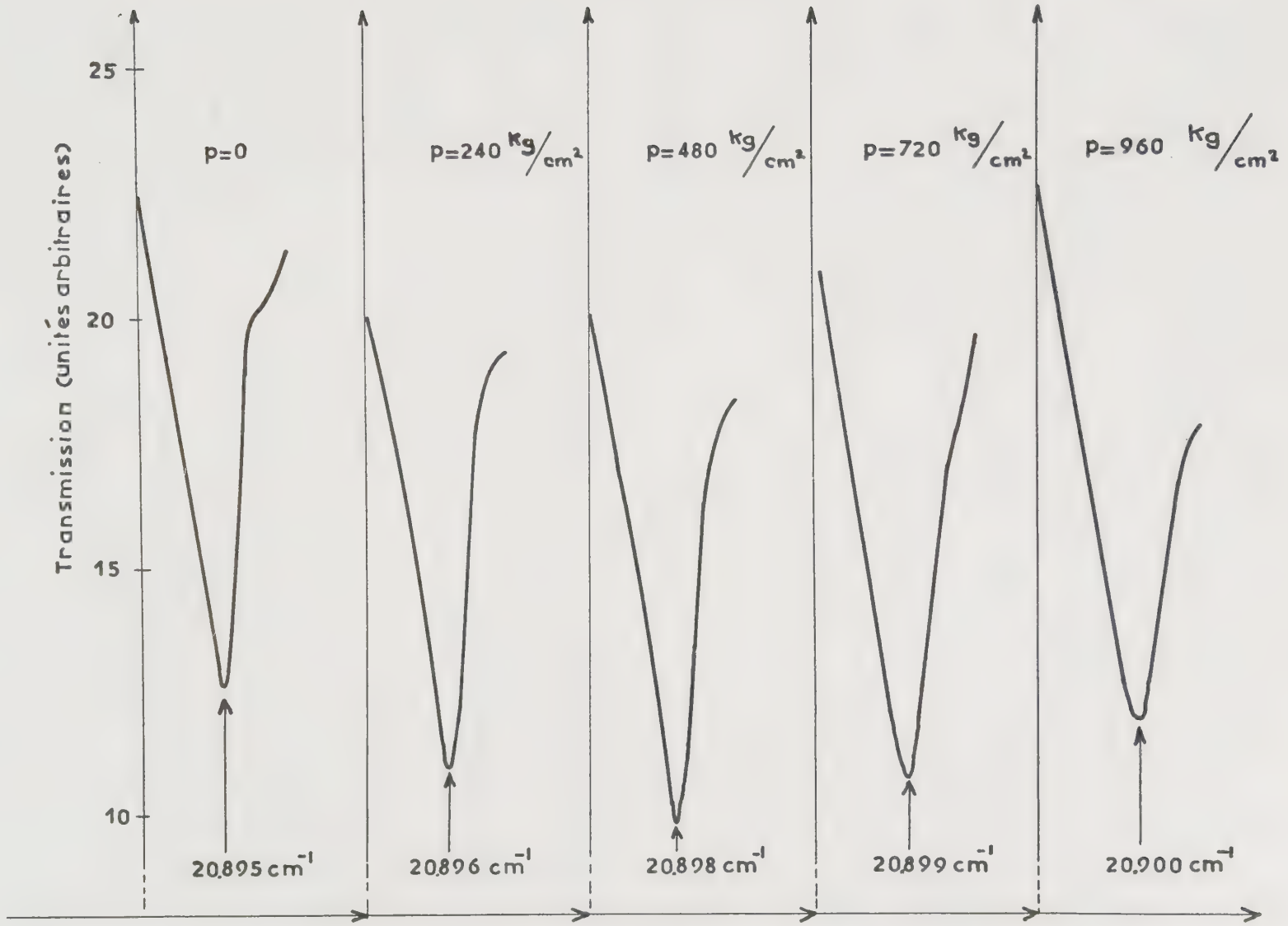


Figure 38 - Effet d'une contrainte uniaxiale sur la transmission pour la raie située vers 20.895 cm^{-1}. Echantillon parallèle au plan (1,0,0). Contrainte parallèle à l'axe $\langle 1,0,0 \rangle$. Spectre σ ($\vec{E}$ // $\langle 0,1,0 \rangle$). T = 1,8°K .

La constante de proportionnalité est de l'ordre de 5×10^{-3} $cm^{-1}/(kgf/cm^2)$. Ce phénomène n'est pas lié à l'orientation des domaines.

- Une diminution, suivie d'une augmentation de la transmission. La diminution résulte de l'orientation des domaines (pour la bande considérée $\alpha_{\vec{E}//\vec{M}} > \alpha_{\vec{E}\perp\vec{M}}$). L'augmentation est une conséquence de l'élargissement mentionné plus haut. Pour une contrainte suffisamment faible, inférieure à 500 kgf/cm^2, l'effet d'orientation est le plus important ; lorsque cette valeur est dépassée, l'effet d'élargissement devient prépondérant.

H. CONCLUSION.

L'observation du spectre d'absorption à 300°K permet à elle seule l'identification des bandes dans l'approximation d'une symétrie cubique en l'absence de couplage spin-orbite. Elle confirme le caractère dipolaire électrique de la plupart des bandes étudiées.

A basse température, le spectre, de structure beaucoup plus compliquée, est fortement lié à l'état magnétique du composé. Pour mettre ce phénomène en évidence, nous avons montré que l'essentiel de la structure disparaît au voisinage de la température de Néel. De plus, en orientant les domaines magnétiques par différents moyens, nous avons établi que l'absorption n'est pas seulement conditionnée par l'angle que forment la direction de polarisation de la lumière et les axes cristallographiques, mais qu'elle dépend aussi de l'angle formé par cette direction et celle de l'orientation des domaines magnétiques.

Chapitre V

INTERPRETATION DES RESULTATS

Les expériences décrites au chapitre précédent permettent de déterminer deux grandeurs concernant les bandes d'absorption : leur position et leur intensité. L'interprétation doit rendre compte de l'une et de l'autre.

La position des raies dépend des paramètres cités au chapitre II : termes de champ cristallin, d'interaction électrostatique, de couplage spin-orbite, d'échange antiferromagnétique ; fréquences caractérisant certains modes de vibration et certains types d'ondes de spin. La connaissance des nombres d'onde permet de calculer ou d'apprécier la plupart de ces quantités, d'où la possibilité ultérieure de comparer cette détermination à d'autres provenant d'études expérimentales différentes.

Le mécanisme conduisant à l'absorption du rayonnement rend compte de l'intensité d'une raie et de sa variation avec la polarisation de la lumière, la température, l'orientation des domaines magnétiques.

Pour discuter les résultats, il est nécessaire de tenir compte simultanément des deux grandeurs mesurées : l'intensité d'une raie et sa variation peuvent fournir des arguments importants pour sa caractérisation. Réciproquement, si l'on sait à quel niveau est liée une raie, on peut souvent limiter considérablement les mécanismes possibles permettant l'absorption de la lumière.

Dans une première partie, nous déterminerons les positions des niveaux électroniques et les valeurs des paramètres dont ils dépendent : pour ce faire, nous tiendrons compte de l'allure générale du spectre d'absorption et de la position des raies dipolaires magnétiques à basse température.

La seconde partie sera consacrée aux raies d'absorption faisant intervenir l'émission d'ondes de spin ou de phonons ; les phénomènes d'anisotropie du spectre α seront expliqués.

Dans une troisième partie, on tentera d'interpréter la variation du spectre avec la température.

A. LES NIVEAUX ELECTRONIQUES.

1. Détermination approximative de Δ, B, et C, à partir de l'allure générale du spectre à 300°K.

L'examen des bandes très larges et dépourvues de structure, autorise l'approximation d'une symétrie cubique en l'absence de couplage spin-orbite.

Les trois bandes très intenses correspondent aux niveaux $^3\Gamma_5$, $^3\Gamma_{4a}$ et $^3\Gamma_{4b}$; on sait que Δ est compris entre 6,500 et 8,000 cm^{-1} et que B est de l'ordre de 1,000 cm^{-1} 4,5,6,7,36(p.310), ce qui impose l'ordre suivant pour les énergies des niveaux : $^3\Gamma_5$, $^3\Gamma_{4a}$ et $^3\Gamma_{4b}$. De C/B ~ 4 on déduit que les deux bandes vers 15,000 et 21,000 cm^{-1} correspondent aux niveaux $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$.

Si l'on définit les positions des niveaux par celles des maxima d'absorption observés (*), on obtient la meilleure correspondance avec les positions calculées en prenant : $\Delta = 7.450\ cm^{-1}$, $B = 965\ cm^{-1}$, $C/B = 4,2$. On voit, en examinant le tableau XXII que, pour les cinq bandes citées ci-dessus, la méthode donne des résultats assez satisfaisants. Par contre, l'interprétation du spectre ultra-violet est un peu hasardeuse.

2. Evaluation précise des positions des niveaux et de Δ, B et C.

L'approximation du paragraphe précédent est assez grossière. D'une part, l'effet conjugué du couplage spin-orbite et de la perturbation orthorhombique sépare les niveaux en sous-niveaux, pouvant être distants l'un de l'autre de 1.000 ou 2000 cm^{-1}. D'autre part, la plus grande partie du spectre correspond à des processus où la transition vers un niveau électronique excité se fait avec émission d'un phonon : il en résulte un décalage vers les grands nombres d'ondes du maximum d'absorption par rapport à la position de ce niveau.

Une évaluation précise des paramètres Δ, B et C exige donc un calcul des effets du couplage spin-orbite et de la perturbation orthorhombique, calcul qu'on ne peut faire qu'en introduisant de nouveaux paramètres qu'il faut aussi déterminer. Dans ce but, nous avons utilisé largement les résultats de l'étude de Ferguson et al. [7] sur la structure électronique de l'ion Ni^{2+} dans MgF_2 et ZnF_2, étude effectuée pour rendre

(*) Il n'y a pas de maxima d'absorption pour $^1\Gamma_{5a}$ à température ordinaire, mais seulement des épaulements sur le spectre d'absorption : les positions choisies pour $^1\Gamma_{5a}$ sont donc assez imprécises.

compte des transitions observées vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$, $^3\Gamma_{4b}$ et $^3\Gamma_5$. Ces auteurs déterminent les coefficients liés à l'orthorhombie et au couplage spin-orbite permettant la meilleure interprétation du spectre d'absorption. Nous avons choisi les valeurs qu'ils indiquent : en effet, les spectres d'absorption de NiF_2 et de l'ion Ni^{2+} dans MgF_2 et ZnF_2 sont voisins. La symétrie de l'ion Ni^{2+} est la même dans les trois cas, les distances et les angles caractéristiques dans la maille élémentaire sont peu différents. Enfin, ces coefficients n'interviennent que pour le calcul de termes correctifs qu'il est donc inutile de connaître avec une grande précision.

a) Définition des coefficients de perturbation orthorhombique.

Sous l'action de la perturbation à symétrie cubique, un état d d'un électron donne naissance à deux états Γ_3 et Γ_5, à partir desquels on construit des bases d'une perturbation additionnelle V_{orth} à symétrie orthorhombique.

De l'examen du tableau VII il résulte que :

$\Gamma_5 \longrightarrow a_{1g}$, a_{2g} et b_{1g} qui se transforment respectivement comme (z^2-y^2), xy et xz ;

$\Gamma_3 \longrightarrow a'_{1g}$ et b'_{2g} qui se transforment respectivement comme $(2x^2-y^2-z^2)$ et yz (*).

On montre qu'on peut écrire V_{orth} sous la forme :

(*) L'indice "prime ne qualifie pas une représentation, mais indique un état issu de Γ_3 : a_{1g} et a'_{1g} ont tous deux pour représentation a_{1g} au sens du tableau VIII.

TRANSITION	Nombre d'onde calculé avec: $\Delta = 7450\,cm^{-1}$. $B = 965\,cm^{-1}$ $\frac{C}{B} = 4,2$; (cm^{-1})	Nombre d'onde observé pour les maxima d'absorption . (cm^{-1})
$^3\Gamma_2 \longrightarrow {}^3\Gamma_5$	7450	7450
$^3\Gamma_{4a}$	12590	12525
$^1\Gamma_{3a}$	15150	15 000
$^1\Gamma_{5a}$	22110	20 900
$^1\Gamma_{1a}$	24099	Non Observé
$^3\Gamma_{4b}$	24235	24 300
$^1\Gamma_4$	27136	28 200
		30.000 Non identifié
$^1\Gamma_{3b}$	32367	32 000 (?)
$^1\Gamma_{5b}$	32857	
		35850 Non identifié
		38200 " "
$^1\Gamma_{1b}$	60088	Non observé.

Tableau XXII - Comparaison entre les nombres d'onde observés pour les maxima d'absorption et calculés dans l'approximation d'une symétrie cubique en négligeant le couplage spin-orbite. Lorsque le maximum dépend de la direction de polarisation, on a pris la valeur moyenne déduite de l'examen des spectres σ et π. T = 300°K .

$$V_{orth} = V(\Gamma_3) + V(\Gamma_5) \quad .$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart [59], on trouve que les éléments de matrice de cette perturbation ne dépendent que de quatre coefficients, puisque seuls les produits $\Gamma_3 \times \Gamma_3 \times \Gamma_3$, $\Gamma_5 \times \Gamma_5 \times \Gamma_5$ et $\Gamma_3 \times \Gamma_5 \times \Gamma_5$ contiennent Γ_1 .

Le calcul détaillé permet d'écrire les éléments non nuls :

$$\langle a_{1g}|V(\Gamma_3)|a_{1g}\rangle = -2\,\langle a_{2g}|V(\Gamma_3)|a_{2g}\rangle = -2\,\langle b_{1g}|V(\Gamma_3)|b_{1g}\rangle$$
$$= -2\,P \;;$$

$$\langle a'_{1g}|V(\Gamma_3)|a'_{1g}\rangle = -\,\langle b'_{2g}|V(\Gamma_3)|b'_{2g}\rangle = -Q \quad ;$$

$$\langle a_{2g}|V(\Gamma_5)|a_{2g}\rangle = -\,\langle b_{1g}|V(\Gamma_5)|b_{1g}\rangle = -R \quad ;$$

$$\langle a_{1g}|V(\Gamma_5)|a'_{1g}\rangle = S \;.$$

Les valeurs proposées par Ferguson et al. sont :

$$P = 400\ cm^{-1} \quad , \quad R = 390\ cm^{-1} \quad ,$$
$$Q = -700\ cm^{-1} \quad , \quad S = -800\ cm^{-1} \quad .$$

b) <u>Evaluation des positions des niveaux excités issus des états de spin 1</u>.

Nous avons utilisé les résultats publiés : d'après ces derniers, on a calculé la distance en cm^{-1} entre la position de chaque niveau et celle qu'il aurait en l'absence de pertur-

bation orthorhombique et du couplage spin-orbite V_{so} *.

Au nombre d'onde expérimentalement mesuré dans une transition vers un niveau supposé, on retranche cette distance pour obtenir sa position en l'absence des deux perturbations. La valeur obtenue sert à ajuster au mieux les paramètres Δ et B. Le tableau XXIII indique les quantités à retrancher. On remarque que la perturbation orthorhombique est en général plus importante que le couplage spin-orbite : il est donc logique de considérer un état particulier de représentation γ_i comme issu d'un état défini $^3\gamma_j$ ($^3\Gamma_{ip}$) tel que γ_i appartienne à $\gamma_j \times (a_{2g} + b_{1g} + b_{2g})$.

Cette méthode néglige évidemment l'effet des variations de Δ et B sur l'influence de $(V_{orth} + V_{so})$.

Pour le calcul de V_{so} la valeur de ζ choisie est $\zeta = 600\ cm^{-1}$.

c) Evaluation des positions des niveaux issus des états de spin 0.

Le couplage spin-orbite est ici une petite perturbation qu'on a traitée séparément dans l'approximation d'une symétrie cubique. V_{orth} , si l'on néglige ce couplage, n'a d'éléments de matrice qu'entre états de même spin : nous avons procédé dans cette approximation, au calcul de l'effet de cette perturbation. Puis nous avons simplement ajouté les deux déplacements.

---

* Les positions sont repérées par rapport au niveau fondamental.

	a_{1g}	a_{2g}	b_{1g}	b_{2g}
$^3\Gamma_5 \rightarrow {}^3a_{2g}$	- 328		- 300	- 363
$^3\Gamma_5 \rightarrow {}^3a_{1g}$		- 20	+ 324	- 57
$^3\Gamma_5 \rightarrow {}^3b_{1g}$	+ 163	+ 398		+ 450
$^3\Gamma_{4a} \rightarrow {}^3a_{2g}$	- 830		- 457	- 548
$^3\Gamma_{4a} \rightarrow {}^3b_{2g}$	+ 360	+ 25	+ 475	
$^3\Gamma_{4a} \rightarrow {}^3b_{1g}$	+ 728	+ 767		+ 496
$^3\Gamma_{4b} \rightarrow {}^3b_{1g}$	- 721	- 686		- 988
$^3\Gamma_{4b} \rightarrow {}^3b_{2g}$	+ 695	+ 870	+ 846	
$^3\Gamma_{4b} \rightarrow {}^3a_{2g}$	+ 1242		+ 1097	+ 962

Tableau XXIII - Variation de la position des niveaux issus des états excités de spin 1 sous l'action de la perturbation orthorhombique et du couplage spin-orbite.
Les positions sont repérées par rapport au niveau fondamental.

Tableau établi d'après la référence [7] avec : $\Delta = 7500\ cm^{-1}$, $B = 970\ cm^{-1}$, $C = 4B$, $P = 400\ cm^{-1}$, $Q = -700\ cm^{-1}$, $R = 390\ cm^{-1}$, $S = -800\ cm^{-1}$, $\zeta = 600\ cm^{-1}$.

Les positions sont repérées par rapport à celle du niveau fondamental : il faut donc aussi calculer le déplacement de ce dernier sous l'effet du couplage spin-orbite et de la perturbation orthorhombique. De plus, la perturbation due à l'échange antiferromagnétique entraîne un abaissement du niveau fondamental ; nous n'en avons pas tenu compte pour l'évaluation des positions des niveaux excités de spin 1, car, sous l'action de l'échange, le déplacement de ces derniers est du même ordre que celui du niveau fondamental : il serait donc illogique de faire intervenir cette perturbation pour le niveau fondamental et de la négliger pour les niveaux excités. Au contraire, l'échange influe très peu sur un niveau excité de spin 0 et n'entraîne un changement de sa position qu'en raison du déplacement du niveau fondamental qu'il provoque.

1° Effet du couplage spin-orbite.

En l'absence de couplage les fonctions d'onde décrivant un état sont des combinaisons linéaires de fonctions d'onde à deux trous du genre $\psi[\Gamma_i(e^{\ell}t^{m})]$ avec $\ell \geqslant 0$, $m \geqslant 0$, $\ell + m = 2$, dont les coefficients, dépendant de Δ, B et C, sont donnés dans le tableau VII.

Pour calculer l'effet du couplage spin-orbite, on a utilisé des tables publiées * d'éléments de matrice du genre $\langle \psi[^{1}\Gamma_i(e^{\ell}t^{m})] | V_{so} | \psi[\Gamma_i ; {}^{3}\Gamma_{i'}(e^{\ell'}t^{m'})] \rangle$ [36 (p.418)].

---

* Les tables citées sont relatives aux configurations d^n d'électrons $n \leqslant 5$; pour passer aux configurations de trous, il faut effectuer quelques changements de signes [36 (p.252)].

On s'est limité à un calcul au premier ordre. La première colonne du tableau XXIV indique les valeurs numériques trouvées pour les déplacements en prenant $\Delta = 7.450\ cm^{-1}$, $B = 965\ cm^{-1}$ et $C/B = 4,2$. Ces résultats ne sont pas notés pour les niveaux $^1\Gamma_1$ non observés ; de plus, le niveau $^1\Gamma_{1a}$ est très voisin du niveau $^3\Gamma_{4b}$, et dans ce cas, un calcul au premier ordre n'a pas de sens. En ce qui concerne les autres niveaux, le couplage n'a d'effet important que pour $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$. En particulier, ce dernier état est fortement perturbé.

2° Perturbation orthorhombique.

Pour une représentation Γ_i et une configuration de trous (définie par ℓ et m) donnée, l'utilisation du tableau VIII permet de construire une combinaison linéaire $\gamma_j[\Gamma_i(e^{\ell}t^m)]$ de fonctions d'onde à deux trous qui soit une base d'une des représentations irréductibles γ_j du groupe D_{2h} engendrées par Γ_i. Des tables de coefficients publiées [36] (p.396 à 398) facilitent l'obtention de ces fonctions d'onde à deux trous à partir de fonctions d'onde à un seul trou formant une base standard de Γ_3 et Γ_5 *. En consultant à nouveau le tableau VIII, on peut exprimer ces dernières comme combinaisons linéaires de a_{1g}, a_{2g}, b_{1g}, a'_{1g} et b'_{2g} citées plus haut. On calcule alors les éléments de matrice $\langle \gamma_j[^1\Gamma_i(e^{\ell}t^m)]|V_{orth}|\gamma_j[^1\Gamma_{i'}(e^{\ell'}t^{m'})]\rangle$ en fonction de P, Q, R et S. Ces quantités figurent sur le tableau XXV.

---

* Ainsi que dans le cas du couplage spin-orbite, il convient de procéder à quelques changements de signes pour passer des configurations d'électrons aux confgurations de trous [36] (p.252).

	$\Delta = 7.450 cm^{-1}$ $B = 965 cm^{-1}$ $\frac{C}{B} = 4,2$	$\Delta = 6800 cm^{-1}$ $B = 970 cm^{-1}$ $\frac{C}{B} = 4$
$^1\Gamma_{3a}$	+ 196	+ 151
$^1\Gamma_{3b}$	+ 37	+ 38
$^1\Gamma_4$	+ 27	+ 26
$^1\Gamma_{5a}$	- 361	- 324
$^1\Gamma_{5b}$	+ 28	+ 28

Tableau XXIV - Déplacement, exprimé en cm^{-1}, des niveaux de spin 0 sous l'action du couplage spin-orbite.
Calcul effectué au premier ordre près, avec $\zeta = 600 cm^{-1}$.

$\langle a_{2g}(\Gamma_i(e^l t^m)) | V_{orth} | a_{2g}(\Gamma_{i'}(e^{l'} t^{m'})) \rangle$

	$\Gamma_4(et)$	$\Gamma_5(et)$	$\Gamma_5(t^2)$
$\Gamma_4(et)$	$-P+\frac{Q}{2}+\frac{R}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}(Q+R)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}S$
$\Gamma_5(et)$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}(Q+R)$	$-P-\frac{Q}{2}-\frac{R}{2}$	$-\frac{S}{2}$
$\Gamma_5(t^2)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}S$	$-\frac{S}{2}$	$P+R$

$\langle b_{1g}(\Gamma_i(e^l t^m) | V_{orth} | b_{1g}(\Gamma_{i'}(e^{l'} t^{m'})) \rangle$

	$\Gamma_4(et)$	$\Gamma_5(et)$	$\Gamma_5(t^2)$
$\Gamma_4(et)$	$-P+\frac{Q}{2}-\frac{R}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(Q-R)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}S$
$\Gamma_5(et)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(Q-R)$	$-P-\frac{Q}{2}+\frac{R}{2}$	$\frac{S}{2}$
$\Gamma_5(t^2)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}S$	$\frac{S}{2}$	$P-R$

$\langle b_{2g}(\Gamma_i(e^l t^m) | V_{orth} | b_{2g}(\Gamma_{i'}(e^{l'} t^{m'})) \rangle$

	$\Gamma_3(e^2)$	$\Gamma_3(t^2)$	$\Gamma_4(et)$
$\Gamma_3(e^2)$	0	0	$-S$
$\Gamma_3(t^2)$	0	$-2P$	0
$\Gamma_4(et)$	$-S$	0	$2P-Q$

$\langle a_{1g}(\Gamma_i(e^l t^m)) | V_{orth} | a_{1g}(\Gamma_{i'}(e^{l'} t^{m'})) \rangle$

	$\Gamma_1(e^2)$	$\Gamma_1(t^2)$	$\Gamma_3(e^2)$	$\Gamma_3(t^2)$	$\Gamma_5(et)$	$\Gamma_5(t^2)$
$\Gamma_1(e^2)$	0	0	$2Q$	0	S	0
$\Gamma_1(t^2)$	0	0	0	$-\frac{4P}{\sqrt{2}}$	$\frac{2S}{\sqrt{6}}$	$\frac{4R}{\sqrt{6}}$
$\Gamma_3(e^2)$	$2Q$	0	0	0	S	0
$\Gamma_3(t^2)$	0	$-\frac{4P}{\sqrt{2}}$	0	$2P$	$-\frac{2S}{\sqrt{3}}$	$\frac{2R}{\sqrt{3}}$
$\Gamma_5(et)$	S	$\frac{2S}{\sqrt{6}}$	S	$-\frac{2S}{\sqrt{3}}$	$2P+Q$	0
$\Gamma_5(t^2)$	0	$\frac{4R}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{2R}{\sqrt{3}}$	0	$-2P$

Tableau XXV - Eléments de matrices $\langle \gamma_j[{}^1\Gamma_i(e^l t^m)] | V_{orth} | \gamma_j[{}^1\Gamma_{i'}(e^{l'} t^{m'})] \rangle$ de la perturbation orthorhombique pour les niveaux singulets de spin.

Une fonction d'onde décrivant un état Γ_{ip} en l'absence de perturbation orthorhombique, est une combinaison linéaire de fonctions d'onde à deux trous se transformant de la même façon par une opération quelconque de O_h. Les coefficients de cette combinaison sont indiqués dans le tableau VII. D'où la construction immédiate d'une fonction $\gamma_j(^1\Gamma_{ip})$ base de γ_j à partir des fonctions d'onde décrivant Γ_{ip}, et le calcul des éléments de matrice $\langle \gamma_j(\Gamma_{ip}) | V_{orth} | \gamma_j(\Gamma_{i'p'}) \rangle$.

On remarque que la proximité des niveaux $^1\Gamma_{3b}$ et $^1\Gamma_{5b}$ entraîne une forte interaction entre les niveaux a_{1g} qu'ils engendrent : une faible variation des paramètres peut les déplacer de façon importante.

Sur la première colonne du tableau XXVI sont consignées les valeurs numériques des déplacements des différents niveaux sous l'action de la perturbation orthorhombique seule, pour $\Delta = 7.450\ cm^{-1}$, $B = 965\ cm^{-1}$ et $C/B = 4,2$.

La précision de la méthode de calcul est la moins bonne pour les niveaux issus de $^1\Gamma_{5a}$ à cause du couplage spin-orbite important entre $^1\Gamma_{5a}$ et $^3\Gamma_{4b}$.

3° Déplacement du niveau fondamental.

Un calcul analogue aux précédents permet d'évaluer l'effet du couplage spin-orbite et de la perturbation orthorhombique.

- V_{so} n'a pas d'élément diagonal pour le niveau $^3\Gamma_2$, mais il couple $^3\Gamma_2$ à $^3\Gamma_5$, $^1\Gamma_{5a}$ et $^1\Gamma_{5b}$. Un calcul au premier ordre indique, pour $\Delta = 7.450\ cm^{-1}$, un abaissement de $113\ cm^{-1}$.

- V_{orth} n'a pas non plus d'élément diagonal. Il ne couple $^3\Gamma_2$ qu'avec $^3\Gamma_{4a}$ et $^3\Gamma_{4b}$. L'abaissement correspondant est très faible. Un calcul au premier ordre permet de l'évaluer à 5 cm^{-1}.

- Dans l'approximation du champ moléculaire, on a vu au chapitre II que l'abaissement dû à l'échange antiferromagnétique est $\delta = 77\ cm^{-1}$.

On voit donc que l'abaissement du niveau fondamental est de 195 cm^{-1} environ pour $\Delta = 7{,}450\ cm^{-1}$, $B = 965\ cm^{-1}$, $C/B = 4{,}2$.

d) Détermination précise des positions de certains niveaux électroniques à partir des résultats expérimentaux - Optimisation de A, B et C.

Le nombre d'onde du niveau le plus bas observé en absorption optique est égal à 6,498 cm^{-1} [57,60]. Cette transition apparaît dans le spectre π. Son intensité étant sensible à l'orientation des domaines [57,60], on déduit qu'elle est dipolaire magnétique : en effet, si la transition était dipolaire électrique, elle ne dépendrait pas de cette orientation, puisque pour le spectre π le champ électrique du rayonnement * reste toujours perpendiculaire à la direction des spins. La transition dipolaire magnétique vers les niveaux $^3a_{2g}$ issus de $^3\Gamma_5$ étant permise pour les spectres α et π, il est logique de penser que la raie à 6,498 cm^{-1} correspond au plus bas de ces niveaux, soit b_{2g}. L'examen du tableau XXIII et du tableau VII entraîne $W(^3\Gamma_5) = 6{,}498+363 = 6{,}861\ cm^{-1}-\Delta$. La valeur de 7,450 cm^{-1} trouvée plus haut pour Δ est donc beaucoup trop élevée.

---

* On ne peut arguer ici, en l'absence de résultats publiés, de l'identité des spectres α et π.

	$\Delta = 7450\ cm^{-1}$ $B = 965\ cm^{-1}$ $\frac{C}{B} = 4,2$	$\Delta = 6800\ cm^{-1}$ $B = 970\ cm^{-1}$ $\frac{C}{B} = 4$
$a_{1g}\ (^1\Gamma_{1a})$	+85	+57
$a_{1g}\ (^1\Gamma_{1b})$	+75	+77
$a_{1g}\ (^1\Gamma_{3a})$	-187	-185
$a_{1g}\ (^1\Gamma_{3b})$	+1258	+1285
$a_{1g}\ (^1\Gamma_{5a})$	-65	-68
$a_{1g}\ (^1\Gamma_{5b})$	-1066	-1065
$a_{2g}\ (^1\Gamma_4)$	-552	-553
$a_{2g}\ (^1\Gamma_{5a})$	-429	-429
$a_{2g}\ (^1\Gamma_{5b})$	+971	+972
$b_{1g}\ (^1\Gamma_4)$	-956	-983
$b_{1g}\ (^1\Gamma_{5a})$	+245	+267
$b_{1g}\ (^1\Gamma_{5b})$	-79	-74
$b_{2g}\ (^1\Gamma_{3a})$	-78	-85
$b_{2g}\ (^1\Gamma_{3b})$	-758	-748
$b_{2g}\ (^1\Gamma_4)$	+1535	+1532

Tableau XXVI - Déplacement, exprimé en cm^{-1}, des niveaux singulets de spin sous l'action de la perturbation orthorhombique.

P = 400 cm^{-1}, Q = -700 cm^{-1}, R = 390 cm^{-1}, S = -800 cm^{-1}.

La transition dipolaire magnétique observée dans les spectres α et π à 10,777 cm^{-1} doit de même correspondre au plus bas des niveaux issus de $^3a_{2g}$ provenant de $^3\Gamma_{4a}$. Il s'ensuit que $W(\Gamma_{4a}) = 11{,}607\ cm^{-1}$.

En principe, la donnée $W(^3\Gamma_5)$ et $W(^3\Gamma_{4a})$ suffit à déterminer Δ et B. Cependant, il faut vérifier que l'énergie calculée alors pour $^3\Gamma_{4b}$ est en accord avec les résultats expérimentaux. Pour les niveaux $^3\Gamma_{4b}$, on n'observe pas de transition dipolaire magnétique : le pic d'absorption correspondant à une raie dipolaire magnétique, toujours assez faible, est probablement masqué par l'absorption optique résiduelle due aux niveaux $^1\Gamma_{5a}$ assez proches. La première raie observée pour $^3\Gamma_{5b}$ présente une énergie supérieure à celle du niveau le plus bas issu de cet état, puisque le processus d'absorption implique l'émission d'un magnon ou d'un phonon. De l'examen des séries de raies, il résulte que l'énergie d'une telle particule, probablement un phonon, est voisine de 120 cm^{-1} (voir §B et tableau XXXI).

De la discussion précédente, on conclut que les meilleures valeurs de Δ et B sont respectivement 6,800 cm^{-1} et 970 cm^{-1}.

La faible raie dipolaire magnétique observée à 20,530 cm^{-1} correspond au niveau a_{2g} issu de $^1\Gamma_{5a}$. On explique son existence par le couplage spin-orbite important avec le triplet $^3\Gamma_{4b}$. La transition s'interprète dans le cadre d'un schéma exposé au chapitre II §C.2.c où l'on néglige l'effet du couplage spin-orbite sur l'état fondamental : elle se fait par l'intermédiaire d'un état virtuel de spin 1 issu de $^3\Gamma_{4b}$. La seule possibilité aboutissant à un état a_{2g} est la suivante :

Champ magnétique du rayonnement parallèle à z'z

Couplage spin-orbite

$$^3b_{2g} \xrightarrow{a_{2g}} {}^3b_{1g}(^3\Gamma_{4b}) \xrightarrow{a_{2g}, b_{1g}, \underline{b_{2g}}} a_{2g}(^1\Gamma_{5a})$$

La raie ne doit apparaître que dans le spectre σ, ce qui est vérifié par l'expérience. Après couplage spin-orbite, le carré du coefficient de $\psi(^3\Gamma_{4b})$ dans la fonction d'onde de l'état issu de $^1\Gamma_{5a}$ est de l'ordre de 20% (si l'on suppose les fonctions d'onde normalisées), ce qui explique l'intensité mesurable de la raie dipolaire magnétique.

Pour les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$, on n'observe pas de transition dipolaire magnétique : le couplage spin-orbite est beaucoup moins élevé ; le carré du coefficient de $\psi(^3\Gamma_{4a})$ dans la fonction d'onde de l'état issu de $^1\Gamma_{3a}$ est voisin de 4%. De plus, il existe une queue d'absorption importante liée aux transitions vers des états issus de $^3\Gamma_{4a}$ assez proches, qui empêche d'observer une raie dipolaire magnétique de très faible intensité. Le plus faible nombre d'onde apparaissant dans le spectre pour les transitions vers $^1\Gamma_{3a}$ étant de 15.085 cm^{-1} environ, le niveau le plus bas issu de $^1\Gamma_{3a}$ a un nombre d'onde inférieur d'environ 100 cm^{-1} à cette valeur (voir §B et tableau XXXII).

L'ensemble de ces considérations conduit au choix C = 4 B. Le tableau XXVII compare les nombres d'onde observés et ceux calculés pour Δ = 6.800 cm^{-1}, B = 970 cm^{-1} et C = 4B. On voit que la concordance est excellente. Pour les niveaux

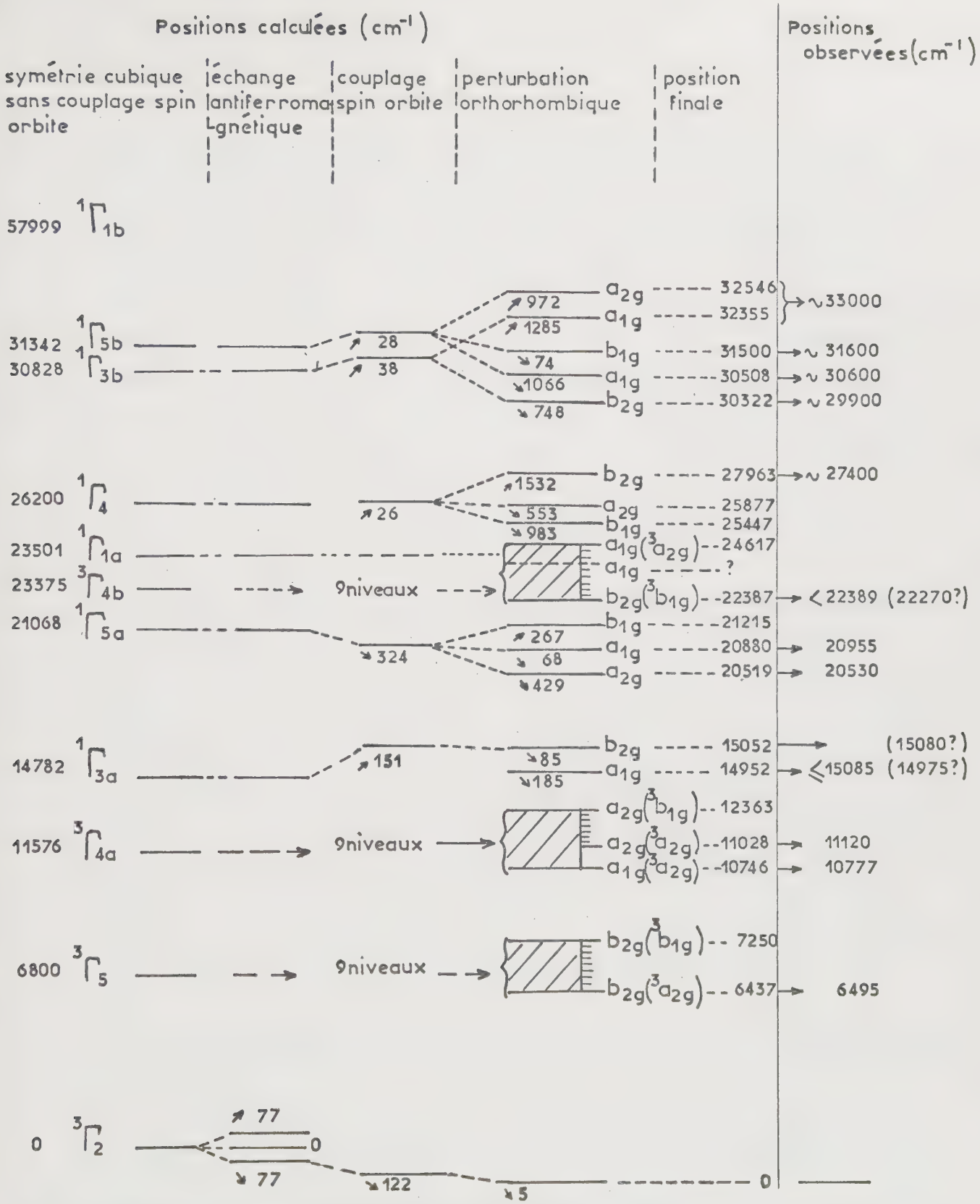


Tableau XXVII - Niveaux électroniques dans NiF_2 calculés pour $\Delta = 6800\ cm^{-1}$, $B = 970\ cm^{-1}$, $C/B = 4$, $P = 400\ cm^{-1}$, $Q = -700\ cm^{-1}$, $R = 390\ cm^{-1}$, $S = -800\ cm^{-1}$. Comparaison avec les positions observées à 2°K.

issus d'états de spin 0, ce tableau est établi d'après les deuxièmes colonnes des tableaux XXIV et XXVI : dans ces colonnes, l'effet du couplage spin-orbite et de la perturbation orthorhombique est calculé pour $\Delta = 6800\ cm^{-1}$, $B = 970\ cm^{-1}$ et $C/B = 4,0$. On voit que les différences entre premières colonnes ($\Delta = 7450\ cm^{-1}$, $B = 965\ cm^{-1}$ et $C/B = 4,2$) et deuxièmes colonnes sont faibles * : elles ne changent pas l'ordre des niveaux et modifient peu leur déplacement. Ce résultat achève a posteriori de justifier que, pour les états triplets de spin, les déplacements publiés par Ferguson et al. ($\Delta = 7500\ cm^{-1}$, $B = 970\ cm^{-1}$ et $C/B = 4$) [7] aient été conservés tels quels.

Les valeurs retenues pour Δ, B et C sont assez différentes de celles choisies au §1. On ne saurait expliquer ce désaccord par l'écart entre les températures pour lesquelles sont calculés les deux ensembles de paramètres : B et C, essentiellement liés à l'interaction électrostatique entre électrons d'un même ion, ne varient que de façon négligeable avec la température T ; Δ diminue quand T augmente ; cette diminution, due à l'accroissement des distances interatomiques, est faible, de l'ordre de $100\ cm^{-1}$ quand T croît de 2°K à 300°K. Les évaluations du §1 ne constituent donc qu'une première approximation pour servir de base à une détermination plus précise.

e) Interprétation des bandes d'absorption dans l'ultra-violet.

Remarquons d'abord que l'intensité de ces bandes est beaucoup plus faible : en effet, sauf pour d'éventuelles raies

---

* De même, le déplacement du niveau fondamental varie peu : l'abaissement passe de 195 à $204\ cm^{-1}$.

avec émission de magnons, les transitions vers des états de spin 0 font intervenir le couplage spin-orbite : ce couplage est plus faible pour les états de haute énergie issus de $^1\Gamma_4$, $^1\Gamma_{3b}$ et $^1\Gamma_{5b}$ que pour ceux provenant de $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$ identifiés dans le précédent paragraphe.

De plus, les bandes liées à $^1\Gamma_{3b}$ et $^1\Gamma_{5b}$ sont très proches l'une de l'autre : la perturbation orthorhombique inverse même l'ordre des niveaux $a_{1g}(^1\Gamma_{3b})$ et $a_{1g}(^1\Gamma_{5b})$.

D'autre part, il existe des niveaux excités plus élevés, liés à des configurations autres que $3d^8$, dont certains sont observables par absorption optique, qui peuvent interagir avec les états de haute énergie de la configuration $3d^8$ et en modifier les positions.

Enfin, nous avons montré qu'il ne convient pas de retenir la position du maximum d'absorption d'une bande mais plutôt celle du seuil correspondant à une absorption sans émission de phonon . L'absence de raie dipolaire magnétique en raison du faible couplage spin-orbite rend déjà ce pointage délicat. De plus, il n'a pas été procédé à des expériences systématiques à basse température sur des échantillons épais avec une bonne résolution spectrale. Dans ces conditions, on ne peut repérer la position du seuil que très approximativement, d'où un accord imparfait entre positions calculées et positions ainsi mesurées.

Compte tenu de ces remarques, on peut estimer, après examen du tableau XXVII, que les bandes d'absorption de nombre d'onde inférieur à 35.000 cm^{-1} s'interprètent bien dans l'approximation d'un champ cristallin à symétrie orthorhombique :

l'écart entre positions calculées et positions mesurées ne dépasse pas 500 à 600 cm^{-1}. Seuls ne sont pas observés les niveaux $a_{2g}(^1\Gamma_4)$ et $b_{1g}(^1\Gamma_4)$ trop proches des niveaux issus de $^3\Gamma_{4b}$.

3. Comparaison relative aux valeurs de Δ, B et C pour divers cristaux contenant des ions Ni^{2+}.

Un assez grand nombre de spectres d'absorption ont été étudiés. Nous nous limiterons au cas d'un environnement d'ions F^- aux sommets d'un octaèdre régulier ou presque régulier. Le tableau XXVIII indique les valeurs de Δ, B et C mesurées pour différents composés [4,5,6,7,61,62] : dans bien des cas, ces paramètres ont été calculés par une méthode voisine de celle décrite au début du § 1, méthode sur l'imprécision de laquelle nous avons insisté plus haut. Nous bornerons donc notre comparaison aux cas de $KNiF_3$, Ni^{2+} dans $KMgF_3$ et dans $KZnF_3$ analysés par Ferguson et al.[5,6] et de Ni^{2+} dans MgF_2 et ZnF_2 [7].

L'interprétation des résultats pour les structures parfaitement cubiques ($KNiF_3$, Ni^{2+} dans $KMgF_3$ et $KZnF_3$) est facilitée par l'absence d'orthorhombie mais compliquée par l'impossibilité d'observer certaines transitions dipolaires magnétiques, précieuses pour déterminer la position des niveaux électroniques, rendues possibles grâce à l'orthorhombie : dans ces cristaux les seules raies dipolaires magnétiques correspondent à des transitions vers des niveaux issus de $^3\Gamma_5$ *.

---

* Sauf, peut-être, dans $KNiF_3$, la transition vers $^1\Gamma_{3a}$ permise grâce au couplage spin-orbite important [5,6].

Les cristaux où Ni^{2+} est dilué sont intéressants pour l'étude des transitions dipolaires électriques vers les états triplets. De plus, l'interprétation est facilitée par l'absence de phénomènes liés à l'échange. Par contre, là encore, ces composés ne permettent que difficilement l'observation de transitions dipolaires magnétiques de faible intensité rendues possibles grâce à l'orthorhombie ou au couplage spin-orbite : de l'examen des courbes publiées, il semble résulter que parmi les transitions dipolaires magnétiques vers des niveaux non issus de $^3\Gamma_5$ une seule , vers $a_{1g}[^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a})]$, apparaît sur le spectre de Ni^{2+} dans MgF_2 et aucune sur celui de Ni^{2+} dans ZnF_2.

Dans l'étude sur Ni^{2+} dans MgF_2 et ZnF_2, les auteurs se sont essentiellement attachés à calculer les paramètres d'orthorhombie mais ne donnent que des valeurs approchées de Δ, B et C. Nous avons repris, en utilisant les spectres qu'ils présentent, un calcul analogue à celui développé au § 2.d : on trouve que pour Ni^{2+} dans MgF_2 (ainsi que pour NiF_2), les valeurs $\Delta = 6{,}800\ cm^{-1}$, $B = 970\ cm^{-1}$ et $C = 4B$, rendent bien compte des raies de plus basse énergie liées aux niveaux issus de $^3\Gamma_5$ (6,506 cm^{-1}), $^3\Gamma_{4a}$ (10,750 cm^{-1}), $^3\Gamma_{4b}$ (22,500 cm^{-1}) et des seuils d'absorption correspondant à $^1\Gamma_{3a}$ (vers 15000 cm^{-1}) et $^1\Gamma_{5a}$ (vers 20,700 cm^{-1}). Pour Ni^{2+} dans ZnF_2, il convient de diminuer Δ d'environ 200 cm^{-1} : les valeurs $\Delta = 6{,}600\ cm^{-1}$, $B = 970\ cm^{-1}$ et $C = 4B$, agréent bien avec les raies de plus basse énergie relatives à $^3\Gamma_5$ (6,237 cm^{-1}), $^3\Gamma_{4a}$ (10,700 cm^{-1}), $^3\Gamma_{4b}$ (22,150 cm^{-1}) et le seuil d'absorption pour $^1\Gamma_{5a}$ (20,150 cm^{-1}). Les trois composés ont des structures identiques et des paramètres cristallins voisins : on attend donc des valeurs semblables de Δ, B et C. Le coefficient le plus sensible aux distances

Composé	Référence	Méthode d'estimation	Température (°K)	Δ(cm⁻¹)	B(cm⁻¹)	C(cm⁻¹)	C/B
NiF_2	Présente étude.	①	300	7450	965	4053	4,20
	Présente ét.	②	2	6800	970	3880	4,00
Ni^{2+} dans MgF_2	(7)	①	20	7500	970	4200	4,33
	(7)	②	20	6800*	970*	3880*	4,00*
Ni^{2+} dans ZnF_2	(7)	①	20	7500	970	4200	4,33
	(7)	②	20	6600*	970*	3880*	4,00*
$KNiF_3$	(4)	①	300	7250	955	4234	4,43
	(5,6)	②	20	6920	950	3990	4,20
Ni^{2+} dans $KMgF_3$	(4)	①	300	7250(?)	955	4234	4,43
	(5,6)	②	20	6980	950	3990	4,20
Ni^{2+} dans $KZnF_3$	(6)	②	20	6720	950	3990	4,20
$NaNiF_3$	(61)	①(a)	300	7610	940	4160	4,43
$RbNiF_3$	(62)	①(a)	300	7360*	915*	4190*	4,58*

Tableau XXVIII - Valeurs des paramètres Δ, B, C et C/B pour divers cristaux contenant des ions Ni^{2+}.

① Estimation par pointage des maxima d'absorption en négligeant couplage spin-orbite et perturbation due aux termes de symétrie non cubique.

② Estimation par pointage de raies en tenant compte du couplage spin-orbite et de la perturbation due aux termes de symétrie non cubique.

* Estimation faite par nos soins.

(a) Dans ces estimations, on n'a tenu compte que de la position de 4 niveaux : $^3\Gamma_5$, $^3\Gamma_{4a}$, $^3\Gamma_{4a}$ et $^1\Gamma_{3a}$.

interatomiques est Δ, d'autant plus grand que ces distances sont plus petites. Les distances entre ion métal et ion F^- croissent lorsqu'on décrit la série MgF_2, NiF_2, ZnF_2, en étant toutefois presque identiques pour les deux premiers composés (tableau I) : on prévoit donc $\Delta_{MgF_2} \gtrsim \Delta_{NiF_2} > \Delta_{ZnF_2}$, ce qui est bien confirmé par l'expérience.

L'examen du tableau XXVIII montre qu'on retrouve les mêmes résultats pour la série Ni^{2+} dans $KMgF_3$, $KNiF_3$, et Ni^{2+} dans $KZnF_3$: lorsqu'on décrit la série les paramètres cristallins croissent aussi et Δ décroît.

La comparaison de NiF_2 et de $KNiF_3$ indique des valeurs voisines pour Δ : 6800 pour NiF_2, 6890 pour $KNiF_3$. A la précision des déterminations près, on peut considérer ces valeurs comme identiques. Par contre, il semble que pour $KNiF_3$, B soit plus faible, C/B plus grand : cependant les écarts ne sont pas très considérables, d'autant plus que dans une recherche d'optimisation des paramètres un accroissement de B entraînerait automatiquement une diminution de C/B.

En résumé, les résultats trouvés sont en très bon accord avec ceux que laisse prévoir l'analyse d'études antérieures sur des composés voisins.

4. Comparaison des valeurs de B et C dans l'ion libre et dans NiF_2.

Nous avons vu que les valeurs données pour l'ion libre sont assez dispersées. Cependant l'étude la plus récente [5] sur ce sujet indique pour résultats les plus probables :

$B = 1{,}042\ cm^{-1}$, $C = 4{,}060\ cm^{-1}$, d'où $C/B = 3{,}90$. Dans ces conditions, on trouve dans le cristal une réduction de B de l'ordre de 7% et de C de 4,5%.

La valeur $C/B = 4$ dans le cristal est alors très voisine de celle obtenue pour l'ion libre, alors qu'elle serait trop faible comparée à celle antérieurement située entre 4,55 et 4,7 [2, 36(p.437)].

Ces considérations achèvent de justifier le choix de la valeur $C/B = 4$.

B. LES PROCESSUS D'ABSORPTION OPTIQUE AVEC EMISSION DE MAGNONS OU DE PHONONS.

1. Absorption optique avec émission d'un phonon.

Nous nous limiterons aux transitions dipolaires électriques vers les niveaux issus de ${}^3\Gamma_{4a}$, ${}^3\Gamma_{4b}$, ${}^1\Gamma_{3a}$ et ${}^1\Gamma_{5a}$ avec émission d'un seul phonon. Le mécanisme d'absorption, schématisé sur la figure 39 ainsi que les autres processus envisagés au chapitre II, a été exposé plus haut : nous appliquerons les règles de sélection énoncées alors au cas des transitions étudiées. Dans la mesure du possible, nous identifierons les phonons émis par comparaison entre séries de raies, compte tenu de ces règles de sélection et eu égard à l'éventuelle anisotropie du spectre α pour les raies relatives aux niveaux de spin 0.

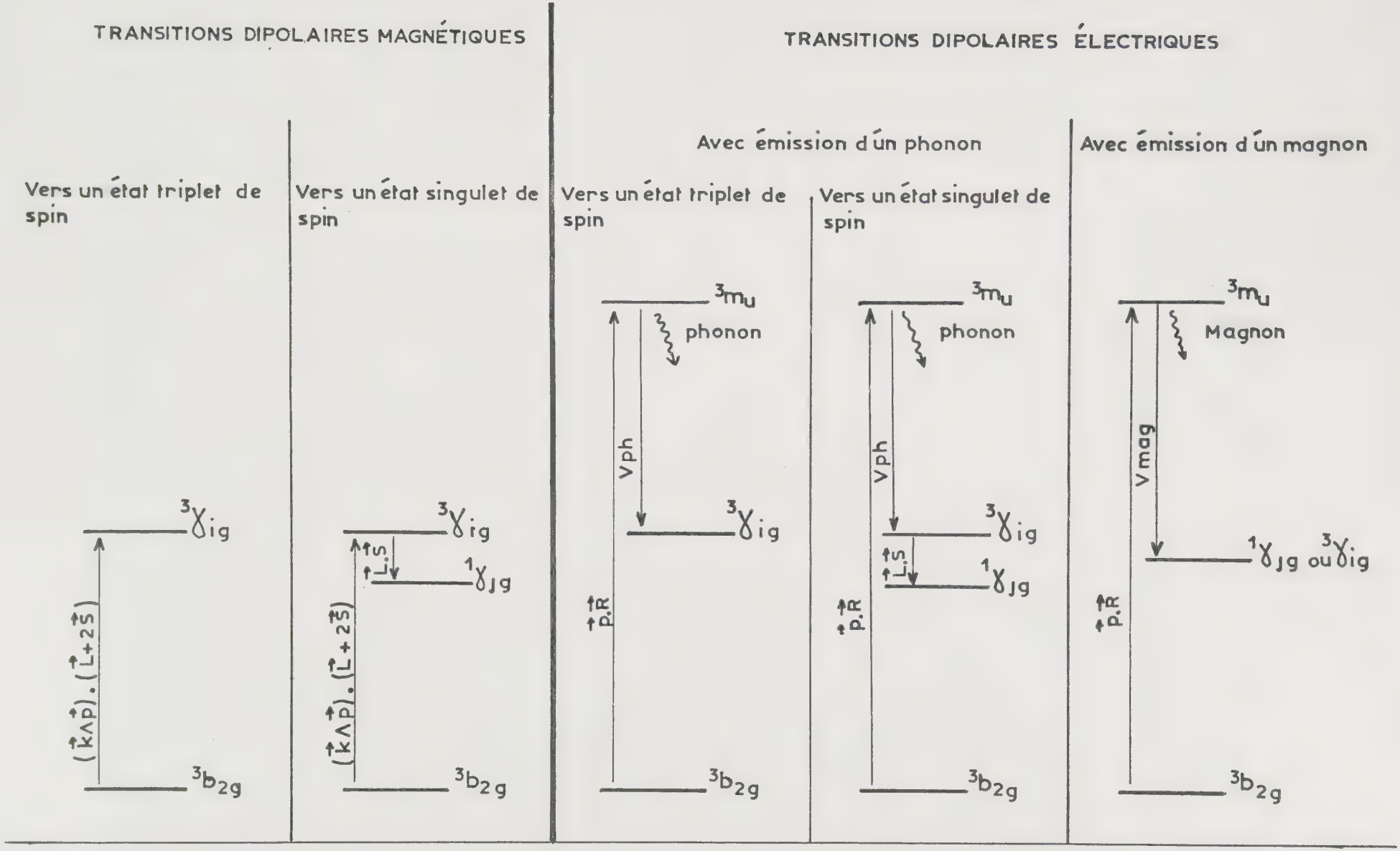


Figure 39 - Description schématique des différentes transitions envisagées.

a) Prévisions théoriques.

1° Signification physique des modes localisés.

Avant d'énoncer les règles de sélection, remarquons que les modes attribués au motif NiF_6 ont été introduits de façon un peu artificielle pour simplifier la discussion. Seuls d'éventuels modes liés aux niveaux électroniques excités s'interprètent de façon évidente dans un tel formalisme : l'ion Ni^{2+} dans un état excité se comporte alors comme une impureté, et les modes localisés associés à des représentations irréductibles de D_{2h} sont liés à cette impureté et ont des fréquences différentes de celles des phonons du réseau. En principe, chaque mode de ce type ne s'observe que dans une seule bande d'absorption puisqu'il correspond à un niveau électronique défini.

Cependant, le plus souvent, le phonon émis est un phonon du réseau. A chaque phonon de vecteur d'onde $\vec{k}$ appartenant à la $n^{ième}$ branche est associé un opérateur $V_{ph}(\vec{k},n)$ qui couple des niveaux pair et impair de spin 1. $V_{ph}(\vec{k},n)$ peut être considéré comme une somme d'opérateurs liés à des représentations irréductibles impaires de D_{2h} :

$$V_{ph}(\vec{k},n) = V_{ph_{a_{1u}}}(\vec{k},n)+V_{ph_{a_{2u}}}(\vec{k},n)+V_{ph_{b_{1u}}}(\vec{k},n)+V_{ph_{b_{2u}}}(\vec{k},n) \quad .$$

Pour chaque composante de $V_{ph}(\vec{k},n)$ on peut énoncer des règles de sélection. En certains points de symétrie de la zone de Brillouin, il arrive que seule une composante soit non nulle : une des quatre séries de règles de sélection s'applique alors rigoureusement à l'émission du phonon $(\vec{k},n)$; dans le cas général, l'absorption faisant intervenir un phonon du réseau présente

un caractère intermédiaire variable selon les amplitudes relatives des quatre composantes.

En pratique, on n'isole pas un phonon défini, mais on mesure l'absorption dans un intervalle de fréquence donné $d\omega$, à laquelle contribuent tous les phonons émis de nombre d'onde compris entre ω et $\omega+d\omega$. La probabilité de transition est alors proportionnelle à :

$$d\omega \sum_n \int \left| A \left| \langle {}^3U | V_{ph_{a_{1u}}}(\vec{k},n)+V_{ph_{a_{2u}}}(\vec{k},n)+V_{ph_{b_{1u}}}(\vec{k},n)+V_{ph_{b_{2u}}}(\vec{k},n) | {}^3G \rangle \right| \right|^2 \times \delta(\omega-\omega_{\vec{k}}) \, dk \quad ,$$

où ${}^3U$ et ${}^3G$ sont respectivement des fonctions d'onde paire et impaire, A un coefficient produit de plusieurs éléments de matrice liés à l'opérateur moment dipolaire et éventuellement au couplage spin-orbite. On voit donc que l'absorption mesurée reflète plus ou moins la densité spectrale des phonons du réseau, mais pondérée par des fonctions où interviennent les diverses composantes de $V_{ph}(\vec{k},n)$. Il est probable que les extrema sont peu déplacés. De plus, l'expérience montre que certains des maxima d'absorption ont un caractère nettement lié à une des représentations irréductibles de D_{2h} : l'une des composantes de V_{ph} est alors beaucoup plus importante que les autres. D'une façon générale, on dira qu'un maximum d'absorption est associé à une structure vibrationnelle de type γ_1 , γ_2 , ... , si les règles de sélection relatives à $V_{ph_{\gamma_1}}$, $V_{ph_{\gamma_2}}$, ... , s'appliquent et si celles correspondant aux autres composantes contredisent la situation expérimentale. Par abus de langage, on associera parfois un mode ou un phonon aux fréquences vibrationnelles liées aux maxima d'absorption.

La discussion ci-dessus reste valable pour les magnons localisés : sauf s'il existe des magnons liés aux niveaux électroniques excités, l'absorption reflète la densité spectrale des magnons pondérée de façon analogue.

2° Transitions vers les états issus de $^3\Gamma_{4a}$ et $^3\Gamma_{4b}$.

En première approximation, on peut négliger le couplage spin-orbite : nous avons vu plus haut que l'effet de la perturbation orthorhombique est plus important que celui du couplage spin-orbite. Les diverses transitions possibles et les directions de polarisation pour lesquelles on les observe sont retranscrites du tableau X sur les premières lignes du tableau XXIX.

3° Transitions vers les états issus de $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$.

Pour le calcul des règles de sélection, nous utiliserons l'approximation énoncée à la fin du §B.3.a du chapitre II : l'état fondamental est supposé de type $^3b_{2g}$; le couplage spin-orbite mélange un niveau $^1\gamma_j(^1\Gamma_{ip})$ aux niveaux* $^3\gamma_{j'}(^3\Gamma_{i'p'})$ où $^3\Gamma_{i'p'}$ est l'état triplet de spin le plus proche de $^1\Gamma_{ip}$: on ne tient donc compte que de l'interaction de $^1\Gamma_{3a}$ et $^3\Gamma_{4a}$ d'une part, $^1\Gamma_{5a}$ et $^3\Gamma_{4b}$ d'autre part.

Dans cette approximation, on peut présenter la transition électronique comme s'effectuant par l'intermédiaire de deux états électroniques virtuels successifs : sous l'action du champ électromagnétique l'ion est excité depuis le niveau fondamental (pair) vers un niveau virtuel ^3m_u (impair) très élevé ; l'interaction avec le réseau accompagnant l'émission

* Notés $^3\gamma_{ig}$ sur la figure 39.

d'un phonon impair, amène l'ion dans un état triplet de spin [$\gamma_{j'}(^3\Gamma_{4a})$ ou $\gamma_{j'}(^3\Gamma_{4b})$] ; enfin, le couplage spin-orbite le conduit dans l'état singulet final [$\gamma_j(^1\Gamma_{3a})$ ou $\gamma_j(^1\Gamma_{5a})$].

Sur les dernières lignes du tableau XXIX sont indiquées les règles de sélection prévisibles pour l'absorption optique vers ces états. Pour les spectres α et σ, les transitions peuvent s'effectuer, soit selon un seul, soit selon deux processus distincts : un seul si la transition est permise, soit pour $\vec{E}//x'x$, soit pour $\vec{E}//y'y$; deux si elle l'est à la fois pour $\vec{E}//x'x$ et $\vec{E}//y'y$. On peut penser que les dernières (notées .. sur le tableau) sont plus intenses que les autres (notées . sur le tableau).

Il reste à examiner les critères concernant la plus ou moins grande anisotropie d'une raie observée dans le spectre α. La probabilité de transition pour un ion est proportionnelle au carré du module de:

$$\langle {}^3b_{2g}({}^3\Gamma_2)|\vec{p}.\vec{R}|{}^3m_u\rangle \langle {}^3m_u|V_{ph}|{}^3\gamma_{j'}({}^3\Gamma_{i'p'})\rangle \times$$

$$\times \langle {}^3\gamma_{j'}({}^3\Gamma_{i'p'})|\vec{L}.\vec{S}|\gamma_j({}^1\Gamma_{ip})\rangle \quad . \quad (1)$$

On suppose V_{ph} lié à une représentation irréductible définie de D_{2h}.

Le spin est quantifié suivant une direction parallèle à l'un des axes $\langle a \rangle$ du cristal notée a ; on notera b la direction parallèle à l'autre axe $\langle a \rangle$. Si l'on affecte des indices 1 et 2 les opérateurs associés à chacun des trous de l'ion :

		PHONON EMIS			
		a_{1u}	a_{2u}	b_{1u}	b_{2u}
Etats triplets de spin.	$^3\Gamma_{4a}$ $^3a_{2g}$	α, σ	α, σ	interdit	π
	$^3\Gamma_{4a}$ $^3b_{2g}$	interdit	π	α, σ	α, σ
	$^3\Gamma_{4a}$ $^3b_{1g}$	π	interdit	α, σ	α, σ
	$^3\Gamma_{4b}$ $^3b_{1g}$	π	interdit	α, σ	α, σ
	$^3\Gamma_{4b}$ $^3b_{2g}$	interdit	π	α, σ	α, σ
	$^3\Gamma_{4b}$ $^3a_{2g}$	α, σ	α, σ	interdit	π
Etats singulets de spin	$^1\Gamma_{3a}$ a_{1g}	α, σ, π (•)	α, σ, π (•)	$\alpha, \sigma,$ α anisotrope (••)	α, σ, π α anisotrope (••)
	$^1\Gamma_{3a}$ b_{2g}	α, σ, π (•)	α, σ (•)	α, σ (•)	α, σ, π (•)
	$^1\Gamma_{5a}$ a_{2g}	π	π	α, σ α anisotrope (••)	α, σ α anisotrope (••)
	$^1\Gamma_{5a}$ a_{1g}	α, σ, π (•)	α, σ, π (•)	α, σ α anisotrope (••)	α, σ, π α anisotrope (••)
	$^1\Gamma_{5a}$ b_{1g}	α, σ (•)	α, σ, π (•)	α, σ (•)	α, σ, π (•)

Tableau XXIX - Règles de sélection et d'anisotropie pour les transitions avec émission d'un phonon vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$, $^3\Gamma_{4b}$, $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$.

Pour les niveaux issus de $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$, une case notée (.) indique que la transition est permise soit pour $\vec{E}$ // x'x soit pour $\vec{E}$ // y'y ; une case notée (..) que la transition est permise à la fois pour $\vec{E}$ // x'x et $\vec{E}$ // y'y.

$$\vec{L}.\vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{\ell}_1+\vec{\ell}_2)(\vec{s}_1+\vec{s}_2) - \frac{1}{2}(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2)(\vec{s}_1-\vec{s}_2) \qquad (2)$$

où $\vec{\ell}$ et $\vec{s}$ désignent les opérateurs de moment orbital et de spin pour un trou.

Le seul élément de matrice non toujours nul entre l'état triplet ($S = 1$, $S_a = +1$) et l'état singulet ($S = 0$, $S_a = 0$) provient du deuxième terme de (2) et s'écrit :

$$-\frac{1}{2}\langle {}^3\gamma_{j'}({}^3\Gamma_{i'p'})|[(\ell_1-\ell_2)_b - i(\ell_1-\ell_2)_z][(s_1-s_2)_b + i(s_1-s_2)_z]|{}^1\gamma_j({}^1\Gamma_{ip})\rangle \qquad (3)$$

où les indices b et z désignent les projections sur les directions b et z'z.

La probabilité de transition est proportionnelle au carré du module de

$$\langle {}^3b_{2g}({}^3\Gamma_2)|\vec{p}.\vec{R}|{}^3m_u\rangle \langle {}^3m_u|V_{ph}|{}^3\gamma_{j'}({}^3\Gamma_{ip})\rangle \times$$
$$\times \langle {}^3\gamma_{j'}({}^3\Gamma_{ip})|(\ell_1-\ell_2)_b - i(\ell_1-\ell_2)_z|{}^1\gamma_j({}^1\Gamma_{ip})\rangle \; . \qquad (4)$$

Désignons par φ l'angle du champ électrique [supposé dans le plan (a,b)] avec la direction a. Pour tout ion appartenant à l'un des sous-réseaux, $\vec{p}.\vec{R}$ s'écrit :

$$\frac{(\cos\varphi+\sin\varphi)x}{\sqrt{2}} + \frac{(\cos\varphi-\sin\varphi)y}{\sqrt{2}} \qquad \text{et} \qquad L_B = \frac{Lx-Ly}{\sqrt{2}}$$

où $x = x_1+x_2$ et $y = y_1+y_2$.

Pour tout ion appartenant à l'autre, on a :

$$\vec{p}.\vec{R} = \frac{(\cos\varphi-\sin\varphi)x}{\sqrt{2}} - \frac{(\cos\varphi+\sin\varphi)y}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad L_B = \frac{Lx+Ly}{\sqrt{2}} \ .$$

La probabilité de transition totale est proportionnelle à la somme des carrés des modules de l'expression (4) pour les sites des deux types, soit :

$$\frac{1}{2}\left|\langle b_{2g}|x|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_x|\gamma_j\rangle\right|^2 + \frac{1}{2}\left|\langle b_{2g}|x|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_y|\gamma_j\rangle\right|^2$$

$$+\left|\langle b_{2g}|x|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_z|\gamma_j\rangle\right|^2 + \frac{1}{2}\left|\langle b_{2g}|y|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_x|\gamma_j\rangle\right|^2$$

$$+\frac{1}{2}\left|\langle b_{2g}|y|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_y|\gamma_j\rangle\right|^2 + \left|\langle b_{2g}|y|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_z|\gamma_j\rangle\right|^2$$

$$-\cos 2\varphi\left[\left|\langle b_{2g}|x|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_x|\gamma_j\rangle\langle b_{2g}|y|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_y|\gamma_j\rangle\right|\right.$$

$$\left.+\left|\langle b_{2g}|x|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_y|\gamma_j\rangle\langle b_{2g}|y|V_{ph}|(\ell_1-\ell_2)_x|\gamma_j\rangle\right|\right] \qquad (5)$$

où l'on a condensé les notations de façon évidente.

La probabilité de transition est proportionnelle à $K_1+K_2\cos 2\varphi$. Lorsque $K_2 \neq 0$, il apparaît une anisotropie : on trouve une variation sinusoïdale du coefficient d'absorption présentant des extrema lorsque $\varphi = n\pi/2$ (où n est entier), c'est-à-dire lorsque le champ électrique est parallèle ou perpendiculaire au moment magnétique.

On voit que la raie est anisotrope si et seulement si la transition est permise à la fois pour $\vec{E}$// x'x et $\vec{E}$// y'y : les raies que l'on prévoit anisotropes sont aussi celles que l'on prévoit les plus intenses.

On remarque que K_2 est la somme de deux termes dont un seul peut être non nul. De plus, si dans K_1 il existe un terme contenant $(\ell_1-\ell_2)_z$, la transition est isotrope.

A propos d'une transition permise dans le spectre α, on peut écrire les conditions d'anisotropie en termes de représentations irréductibles. Soit γ_{ph} la représentation associée au phonon émis : $(\ell_1-\ell_2)_x$ et x correspondent respectivement aux représentations b_{2g} et b_{2u} , $(\ell_1-\ell_2)_y$ et y aux représentations b_{1g} et b_{1u} . Une raie sera anisotrope si $b_{2g}\times b_{1u}\times\gamma_{ph}\times b_{1g} = \gamma_j$ ou si $b_{2g}\times b_{1u}\times\gamma_{ph}\times b_{2g} = \gamma_j$. On peut encore écrire la condition d'anisotropie :

$$\gamma_j\times\gamma_{ph} = b_{1u}$$

ou (6)

$$\gamma_j\times\gamma_{ph} = b_{2u} \quad .$$

b) <u>Détermination du nombre d'onde et de la nature des phonons émis</u>.

1° <u>Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4a}$ et $^1\Gamma_{5a}$</u> .

L'interprétation des séries de raies observées pour ces deux transitions est plus aisée que dans les autres cas, pour les deux raisons suivantes :

- On peut mesurer directement le nombre d'onde de la raie sans phonon, dipolaire magnétique : les nombres d'onde des phonons émis s'obtiennent par différence entre ceux des raies successives et celui de la raie dipolaire magnétique.

- La perturbation orthorhombique et le couplage spin-orbite provoquent dans les deux cas la séparation la plus importante

entre le niveau électronique le plus bas et le suivant : 282 cm^{-1} pour $^3\Gamma_{4a}$ et 361 cm^{-1} pour $^1\Gamma_{5a}$ contre 267 cm^{-1} pour $^3\Gamma_{4b}$ et 100 cm^{-1} pour $^1\Gamma_{3a}$. Si, en fait, les écarts sont sensiblement les mêmes pour $^3\Gamma_{4a}$ et $^3\Gamma_{4b}$, ils sont très différents pour $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$, d'où la difficulté, pour $^1\Gamma_{3a}$, à séparer les deux séries de raies de phonons liées aux deux premiers niveaux électroniques.

Sur le tableau XXX on a porté, pour les deux bandes étudiées, l'intervalle entre chaque raie et la raie dipolaire/magnétique. De plus, dans tous les cas, en appliquant aux résultats expérimentaux les conclusions de l'étude théorique précédente, on a indiqué la ou les représentations possibles. On constate que, pour la bande liée à $^1\Gamma_{5a}$, la première raie ne peut correspondre à une émission de phonon. A cette exception près, tous les intervalles observés dans le début de la suite relative à $^1\Gamma_{5a}$ se retrouvent dans celui de la suite relative à $^3\Gamma_{4a}$. De plus, il n'y a pas d'incompatibilité entre les valeurs possibles des représentations.

La situation expérimentale défavorable dans certaines régions de nombres d'onde suffit à expliquer un écart éventuel entre les fréquences mesurées pour le même mode observé dans les deux bandes (mode ① par exemple), ou l'impossibilité de mettre en correspondance bi-univoque des modes assez rapprochés (modes ⑫, ⑬, ⑭). Seule surprend quelque peu la faible intensité correspondant aux modes ③ et ④ pour le spectre σ dans la bande liée à $^3\Gamma_{4a}$.

On remarque que, pour la bande liée à $^3\Gamma_{4a}$, la série est beaucoup plus riche : en effet, les phonons correspondant

nombre d'onde (cm^{-1})	intervalle depuis la raie dipolaire magnétique (cm^{-1})	niveau électronique	représentations possibles associées aux phonons émis	identification et comparaison des modes observés	représentations possibles associées aux phonons émis	niveau électronique	intervalle depuis la raie dipolaire magnétique (cm^{-1})	nombre d'onde (cm^{-1})
10777	0	$a_{1g}(^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a}))$	transition directe sans phonon		transition directe sans phonon	$a_{2g}(^1\Gamma_{5a})$	0	20530
					aucun phonon possible	"	96	20626
10883	106	"	(a_{1u},a_{2u})	← (1)				
10898	121	"	b_{2u}	← (2) →	(b_{1u}, b_{2u})	"	111	20641
10955	178	"	$(a_{1u},a_{2u})+b_{2u}$	← (3) →	$(a_{1u},a_{2u})+(b_{1u},b_{2u})$	"	177	20707
10969	192	"	$(a_{1u},a_{2u})+b_{2u}$	← (4) →	$(a_{1u},a_{2u})+(b_{1u},b_{2u})$	"	189	20719
10992	215	"	b_{2u}	← (5)				
11001	224	"	b_{2u}	← (6)				
11020	243	"	b_{2u}	← (7)				
11032	255	"	b_{2u}	← (8)				
11051	274	"	b_{2u}	← (9) →	b_{1u}, b_{2u}	"	276	20806
11064	287	"	b_{2u}	← (10) →	b_{1u}, b_{2u}	"	287	20817
11095	318	"	(a_{1u},a_{2u})	← (11)				
11129	352	"	(a_{1u},a_{2u})	← (12)			345	20875
11143	366	"	$(a_{1u},a_{2u})+b_{2u}$	← (13) →	$(a_{1u},a_{2u})+(b_{1u},b_{2u})$	"	à	à
11159	382	"	b_{2u}	← (14)			390	20920
11194	417	"	b_{2u}	← (15) →	(b_{1u},b_{2u})	"	414	20944
11209	432	"	b_{2u}	← (16) →	(b_{1u},b_{2u})	"	433	20963
11228	451=345+106	$b_{2g}(^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a}))$	(a_{1u},a_{2u})	← (1)				
11266	489	$a_{1g}(^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a}))$	b_{2u}	← (17) ?	(b_{1u},b_{2u})	"	470	21000(?)
11300	523=345+178	$b_{2g}(^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a}))$	b_{2u}	← (3) (2) →	$(b_{1u},b_{2u})+(a_{1u},a_{2u},b_{2u})$	$a_{1g}(^1\Gamma_{5a})$	545=425+120	21075
11320	543=345+198	"	b_{2u}	← (4) (3) →	$(b_{1u},b_{2u})+(a_{1u},a_{2u},b_{2u})$	"	600=425+175	21130
11410	633	?	$(a_{1u},a_{2u})+b_{2u}$	? (9)(10) →	(b_{1u},b_{2u})	"	705=425+280	21235
11444	667=345+322	$b_{2g}(^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a}))$	(a_{1u},a_{2u})	← (11) (12)(13)(14) →	$(b_{1u},b_{2u})+(a_{1u},a_{2u},b_{2u})$	"	805=425+380	21335
11463	686=345+341	"	(a_{1u},a_{2u})	← (12) (16) →	(b_{1u},b_{2u})	"	860=425+435	21390
11493	716=345+371	"	(a_{1u},a_{2u})	← (13) (17) →	(b_{1u},b_{2u})	"	920=425+495	21450
11555	778=345+433	"	b_{2u}	← (17)				
BANDE D'ABSORPTION RELATIVE A $^3\Gamma_{4a}$					BANDE D'ABSORPTION RELATIVE A $^1\Gamma_{5a}$			

TABLEAU XXX - INTERVALLES OBSERVES DEPUIS LA RAIE DIPOLAIRE MAGNETIQUE POUR LES PREMIERES TRANSITIONS VERS LES ETATS ISSUS DE $^3\Gamma_{4a}$ et $^1\Gamma_{5a}$. IDENTIFICATION ET COMPARAISON DES PHONONS EMIS.

Dans les colonnes relatives aux représentations associées aux phonons + signifie "et"; si l'on indique plusieurs représentations séparées par des virgules, cela exprime qu'au moins une de ces dernières est associée à la raie considérée. Enfin lorsqu'une représentation est nettement prépondérante, on l'a soulignée.

à des raies peu intenses pour les transitions vers les états triplets de spin, ne peuvent être observés dans les transitions vers les états de spin 0, puisque l'intensité est encore diminuée pour ces derniers processus où intervient nécessairement le couplage spin-orbite.

Pour chaque bande, on retrouve, au moins partiellement, dans la suite d'intervalles, les premiers termes augmentés d'un nombre d'onde défini : 425 cm^{-1} pour $^1\Gamma_{5a}$, 345 cm^{-1} pour $^3\Gamma_{4a}$; ils correspondent à l'émission des mêmes phonons mais lors de transitions vers le niveau électronique immédiatement supérieur. Les règles de sélection concernant les deux niveaux $a_{1g}[^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a})]$ et $b_{2g}[^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a})]$ sont identiques; celles relatives à $a_{1g}(^1\Gamma_{5a})$ un peu moins restrictives que celles ayant trait à $a_{2g}(^1\Gamma_{5a})$, d'où, dans ce dernier cas, une différence entre spectres σ et π moins accentuée aux nombres d'onde élevés qu'aux faibles nombres d'onde.

On ne peut, pour la bande correspondant à $^1\Gamma_{5a}$, trouver une suite liée au niveau $b_{1g}(^1\Gamma_{5a})$. De même, il n'est guère possible de tenter d'identifier les 7 autres niveaux électroniques issus de $^3\Gamma_{4a}$. Tout au plus peut-on remarquer que, les phonons dominants semblant de type b_{1u} et b_{2u} , il en résulte vers les grands nombres d'onde une absorption plus importante, et une structure plus riche dans le spectre σ que dans le spectre π, alors qu'on observe le contraire vers les faibles nombres d'onde : en effet, les niveaux électroniques impliqués dans les transitions sont issus de $^3b_{2g}(^3\Gamma_{4a})$ et $^3b_{1g}(^3\Gamma_{4a})$ au lieu de $^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a})$.

2° Transitions vers les niveaux issus de $^3\Gamma_{4b}$ et $^1\Gamma_{3a}$.

Pour $^3\Gamma_{4b}$, en plus des difficultés d'interprétation mentionnées au paragraphe précédent, apparaît un autre inconvénient lié à la situation expérimentale : on peut mesurer avec quelque précision les nombres d'onde pour trois raies seulement, le spectre étant par ailleurs constitué d'épaulements successifs de position très mal définie. Sur le tableau XXXI on a tenté d'identifier les modes observés à certains de ceux définis au paragraphe précédent : toutefois, cette identification est très hasardeuse. Cependant, on note un résultat prévisible ; du côté des faibles nombres d'onde, l'absorption, à l'inverse de ce qu'on trouve pour la bande liée à $^3\Gamma_{4a}$, est plus grande pour le spectre σ que pour le spectre π : en effet, les trois niveaux triplets sont dans l'ordre $^3b_{1g}$, $^3b_{2g}$, $^3a_{2g}$ au lieu de $^3a_{2g}$, $^3b_{2g}$, $^3b_{1g}$.

Pour $^1\Gamma_{3a}$ semble exister une incompatibilité entre les résultats expérimentaux et la théorie développée précédemment. En effet, l'examen du tableau XXIX montre que toute transition avec émission de phonon permise dans le spectre π l'est aussi dans le spectre σ. On doit écarter une interprétation associant l'émission d'un magnon à chacune des deux raies non vues dans le spectre σ : en effet, à température ordinaire, où l'on ne saurait invoquer un tel processus, subsiste dans le spectre π un maximum d'absorption correspondant à l'ensemble de ces deux raies (Fig.17). Il faut donc adopter l'hypothèse d'émission de phonons : il convient alors d'identifier certaines raies de nombres d'onde légèrement différents dans les spectres π et σ, ce qui se justifie assez bien dans le cas d'une structure fine dont chaque élément contribue au coefficient

Nombre d'onde (cm^{-1})	Représentations possibles	Identification du mode d'après le nombre d'onde de la raie.
22389	b_{1u}, b_{2u}	$b_{2g}\left[{}^3b_{1g}\left({}^3\Gamma_{4b}\right)\right]+120 \rightarrow$ ②
22436	a_{1u}	Non identifié pour d'autres bandes
22486	$a_{1u}+(b_{1u}, b_{2u})$	$b_{2g}\left[{}^3b_{1g}\left({}^3\Gamma_{4b}\right)\right]+217 \rightarrow$ ⑤
22575	b_{1u}, b_{2u}	" $+305 \rightarrow$ ⑩ ?
22625	a_{1u}	" $+355 \rightarrow$ [⑫ ⑬]
22660	b_{1u}, b_{2u}	" $+390 \rightarrow$ ⑭
22675	b_{1u}, b_{2u}	" $+415 \rightarrow$ ⑮
22725	$a_{1u}+(b_{1u}, b_{2u})$	" $+455 \rightarrow$ ⑯

Tableau XXXI - Tentative d'identification des phonons émis pour les diverses raies relatives à la transition vers ${}^3\Gamma_{4b}$.
Les chiffres entourés d'un cercle sont les modes indiqués sur le tableau XXX.

d'absorption de façon variable suivant la polarisation, d'où un déplacement possible des minima de transmission. Dans ces conditions, ainsi que le montre le tableau XXXII, on peut déterminer les modes observés et les positions des niveaux électroniques $a_{1g}(^1\Gamma_{3a})$ et $b_{2g}(^1\Gamma_{3a})$.

L'interprétation proposée pour $^1\Gamma_{3a}$, si elle rend compte de façon satisfaisante de la position des niveaux électroniques et de l'intervalle séparant les raies, laisse cependant quelques points obscurs : il conviendrait en particulier d'expliquer l'intensité beaucoup plus élevée vers les faibles nombres d'onde dans le spectre π que dans le spectre σ. Pour ce faire, il faudrait pouvoir procéder au calcul détaillé des éléments de matrice responsables des transitions observées. Enfin, les règles d'anisotropie du spectre α pour la bande en question ne s'appliquent guère.

Notons enfin que les difficultés ne disparaissent pas lorsqu'on tente une explication où interviendraient les modes liés mentionnés plus haut.

3° Retour sur les niveaux électroniques.

L'étude détaillée des bandes relatives à $^3\Gamma_{4a}$ et $^1\Gamma_{5a}$ nous a permis dans chaque cas de trouver avec une assez bonne précision la position du niveau électronique immédiatement supérieur au niveau le plus bas.

Pour $^3\Gamma_{4a}$ les nombres d'onde pour $a_{1g}[^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a})]$ et $b_{2g}[^3a_{2g}(^3\Gamma_{4a})]$ sont respectivement 10.777 et 10.777+345 = 11.120 cm^{-1}, au lieu de 10.746 et 11.028 cm^{-1}. L'accord est donc très

satisfaisant ; la différence entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est inférieure à 100 cm^{-1}.

Pour $^1\Gamma_{5a}$ l'accord est bon aussi ; les nombres d'onde pour $a_{2g}(^1\Gamma_{5a})$ et $a_{1g}(^1\Gamma_{5a})$ valent respectivement 20530 et 20955 cm^{-1} au lieu de 20519 et 20880 cm^{-1}.

Enfin, pour $^1\Gamma_{3a}$, bien que l'interprétation que nous donnons ne soit pas certaine, les nombres d'onde mesurés pour $a_{1g}(^1\Gamma_{3a})$ et $b_{2g}(^1\Gamma_{3a})$, respectivement de 14975 et 15080 cm^{-1}, sont presque identiques à ceux résultant du calcul : 14952 et 15052 cm^{-1}.

La comparaison des écarts expérimentaux et calculés entre les deux niveaux électroniques les plus bas pour les trois bandes : 345 et 282 pour $^3\Gamma_{4a}$, 105 et 100 pour $^1\Gamma_{3a}$, 425 et 361 pour $^1\Gamma_{5a}$, montre que les valeurs choisies pour P, Q, R et S sont satisfaisantes.

La position du niveau le plus bas de $^3\Gamma_{4b}$ reste mal connue : elle se situerait vers 22270 cm^{-1}, ce qui est proche du nombre d'onde calculé 22387 cm^{-1}.

L'impossibilité d'observer les niveaux électroniques plus élevés pour $^1\Gamma_{5a}$, $^3\Gamma_{4a}$ et $^3\Gamma_{4b}$ tient très probablement à un élargissement de ces niveaux et à une diminution de la probabilité de transition due au passage possible par émission d'un phonon d'un état électronique excité à un état de plus faible énergie. L'intensité des raies relatives aux niveaux électroniques les plus bas s'en trouverait par contre renforcée.

Nombre d'onde observé (cm^{-1})	Transitions relatives à $a_{1g}(^1\Gamma_{3a})$	Transitions relatives à $b_{2g}(^1\Gamma_{3a})$	Observations.
15085	$a_{1g}(^1\Gamma_{3a}) + 110 = a_{1g}(^1\Gamma_{3a}) + [(①, ②)]$		$\rightarrow a_{1g}(^1\Gamma_{3a}) = 14975$
15165 $\left(\frac{15159+15272}{2}\right)$	$a_{1g}(^1\Gamma_{3a}) + 190 = a_{1g}(^1\Gamma_{3a}) + [(③, ④)]$		
15270 $\left(\frac{15253+15286}{2}\right)$		$b_{2g}(^1\Gamma_{3a}) + 190 = b_{2g}(^1\Gamma_{3a}) + [(③, ④)]$	$\rightarrow b_{2g}(^1\Gamma_{3a}) = 15080$
15360	$a_{1g}(^1\Gamma_{3a}) + 385 = a_{1g}(^1\Gamma_{3a}) + [(⑫, ⑬, ⑭)]$		
15445		$b_{2g}(^1\Gamma_{3a}) + 365 = b_{2g}(^1\Gamma_{3a}) + [(⑫, ⑬, ⑭)]$	
15505		$b_{2g}(^1\Gamma_{3a}) + 425 = b_{2g}(^1\Gamma_{3a}) + [(⑯)]$	

Tableau XXXII – Identification des niveaux électroniques et des phonons émis correspondant aux diverses raies d'absorption pour la bande relative à $^1\Gamma_{3a}$.
Les chiffres entourés d'un cercle sont les modes indiqués sur le tableau XXX.

4° Remarque sur les dimensions des domaines.

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un cristal, même en l'absence de champ magnétique, présente en général un spectre α légèrement anisotrope, ce qui montre, compte tenu de la taille du spot lumineux, que les domaines magnétiques ont des dimensions linéaires un peu inférieures au millimètre. Après application puis suppression d'un champ magnétique extérieur, il est possible de conserver, si on ne le réchauffe pas, un échantillon constitué d'un seul domaine, dont les dimensions latérales sont de quelques millimètres et l'épaisseur voisine du millimètre.

Les calculs de Moriya [21] montrent que les frontières des domaines sont perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$.

L'ordre de grandeur de l'épaisseur des domaines d(mesurée en cm) serait voisine de : $d = 0,06\ \ell^{1/2}$ où ℓ est leur largeur ; pour $\ell = 0,5$ cm, on trouve : $d = 0,4$ mm ; ce qui est en assez bon accord avec nos résultats.

Cependant nous avons vu qu'un échantillon taillé perpendiculairement à l'axe $\langle c \rangle$ apparaît, avant application d'un champ magnétique, à la fois anisotrope et inhomogène. Il existerait donc des frontières de domaines non perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$, probablement en raison des contraintes internes.

5° Modes "actifs" en absorption infra-rouge et modes correspondant aux raies avec émission de phonons.

A quelques cm^{-1} près, on retrouve les nombres d'onde

mesurés pour E_{u1} , E_{u2} , E_{u3} et A_{2u} à 227, 287, 439 et 376 cm^{-1} dans l'infra-rouge : les modes dont les nombres d'onde s'en rapprochent le plus sont notés sur le tableau XXX : (6) , (10) , (13) et (14). En fait, il y a parfois des ambiguités, car d'une part on observe plusieurs raies très rapprochées dans le spectre, d'autre part les mesures dans l'infra-rouge ont été réalisées vers 300°K alors que le tableau XXX donne des nombres d'onde pour 2°K, donc pouvant être un peu différents.

De plus, il convient d'interpréter cette coïncidence avec prudence : on sait en effet que la densité d'états des modes du réseau est nulle à $\vec{k} = 0$. Il est cependant probable qu'il existe des maxima de densité d'énergie de fréquences très proches de celles des énergies à $k \simeq 0$, mais ne correspondant pas à des vecteurs d'onde presque nuls. Cette hypothèse est particulièrement importante pour expliquer la présence d'un mode de nombre d'onde voisin de 376 cm^{-1} : en effet, la fréquence du mode A_{2u} varie considérablement avec la direction de $\vec{k}$ entre celle du mode transverse (376 cm^{-1}) et celle du mode longitudinal ($\sim$ 560 cm^{-1}), d'où une très faible densité d'états liée au phonon A_{2u} près du centre de la zone de Brillouin. Par contre, pour les modes E_u , il existe un mode transverse, quelle que soit la direction de $\vec{k}$, d'énergie pratiquement constante : ce dernier contribue de façon moins négligeable à la densité d'états.

Enfin, la présence d'un grand nombre de modes de nombres d'onde groupés autour d'une des quatre valeurs mentionnées semble indiquer que les fréquences des modes optiques normaux du cristal varient peu d'un point à l'autre de la zone de Brillouin.

Les modes de nombres d'onde très différents dériveraient

soit des modes acoustiques (en bord de zone) soit des modes optiques "inactifs" en infra-rouge (mode B_{1u}).

2. Absorption optique avec émission d'un magnon.

Dans le §1.B.1°, on a montré que la raie à 20626 cm^{-1} ne peut être considérée comme une raie avec émission de phonon . Par contre, cette raie assez fine et intense, donc étudiée dans des conditions expérimentales favorables, s'interprète bien comme liée à un processus avec émission d'un magnon ; dans le spectre α , conformément aux prévisions théoriques, elle est isotrope. Les règles de sélection imposent la représentation a_{2u} au magnon émis, dont le nombre d'onde serait de 96 cm^{-1}.

Il est important de déterminer si ce magnon est lié ou non à l'état électronique excité. S'il s'agit d'une onde de spin du cristal, en l'absence de champ magnétique extérieur, sa fréquence s'écrit, d'après Moriya [49] :

$$\omega(\vec{k}) = 8J_1 \left[(\eta_{\vec{k}} \pm \gamma_{1\vec{k}} \sin^2\varepsilon)^2 - (\gamma_{1\vec{k}}^2 \cos^2\varepsilon \pm (\frac{D - E \sin 2\varepsilon}{16\ J_1})^2\right]^{1/2} \quad *$$

avec

$$\eta_{\vec{k}} = \cos 2\varepsilon - (J_2/4J_1)(1-\gamma_{2\vec{k}}) - (J_3/2J_1)(1-\gamma_{3\vec{k}}) + (D/16J_1) + (3E/16J_1)\sin 2\varepsilon \ ,$$

$$tg2\varepsilon = E/8J_1 \quad * \ ,$$

---

* Les valeurs de η et ε sont modifiées par rapport à celles indiquées par Moriya pour tenir compte des effets quantiques [23,25].

$$\gamma_{1\vec{k}} = \cos(ak_x/2)\cos(ak_y/2)\cos(ck_z/2) ,$$

$$\gamma_{2\vec{k}} = \cos(ck_z) ,$$

$$\gamma_{3\vec{k}} = \frac{\cos(ak_x)+\cos(ak_y)}{2} .$$

Les extrema de fréquence correspondent aux points où les dérivées $\partial\omega^2/\partial k_x$, $\partial\omega^2/\partial k_y$, $\partial\omega^2/\partial k_z$ sont toutes trois nulles. Ces points sont le centre, les sommets et les centres des faces de la zone de Brillouin. Si l'on suppose $J_3 \ll J_1$, J_2 , ce qui est très probable puisque l'on ne trouve pas deux ions nickel dans le même plan horizontal parmi les trois voisins d'un ion F^-, ω est presque constant dans les plans $k_z = \pm\pi/c$. La densité d'états est donc considérable dans ces plans : il s'ensuit que les magnons de vecteur d'onde k_x , $k_y \sim 0$, $k_z = \pm \pi/c$, contribuent le plus fortement au processus d'absorption envisagé.

Au chapitre II on a trouvé que les représentations impaires du groupe D_{4h} associées aux modes de magnons localisés sont de trois types : A_{2u} , B_{1u} et E_u . La figure 40 montre, pour chacune de ces représentations les phases relatives des oscillations de spin sur les 8 ions Ni^{2+} situés aux sommets d'une maille élémentaire : sur deux ions affectés du même signe elles sont identiques, sur deux ions affectés de signes contraires elles sont opposées. On voit que pour un mode A_{2u} la phase ne dépend que de z et s'inverse lorsque z varie de c : on peut donc associer au mode A_{2u} une onde de spin de vecteur d'onde $k_x = k_y = 0$, $k_z = \pm\pi/c$. De la même façon, on relie B_{1u} et E_u à des ondes de spin de vecteur d'onde respectif $k_x = \pm\pi/a$, $k_y = \pm\pi/a$, $k_z = 0$ et $k_x = \pm\pi/a$, $k_y = 0$, $k_z = 0$ (ou $k_x = 0$, $k_y = \pm\pi/a$, $k_z = 0$). Une valeur de J_3 très faible devant J_1 et J_2 impliquant l'intervention de magnons de vecteur d'onde

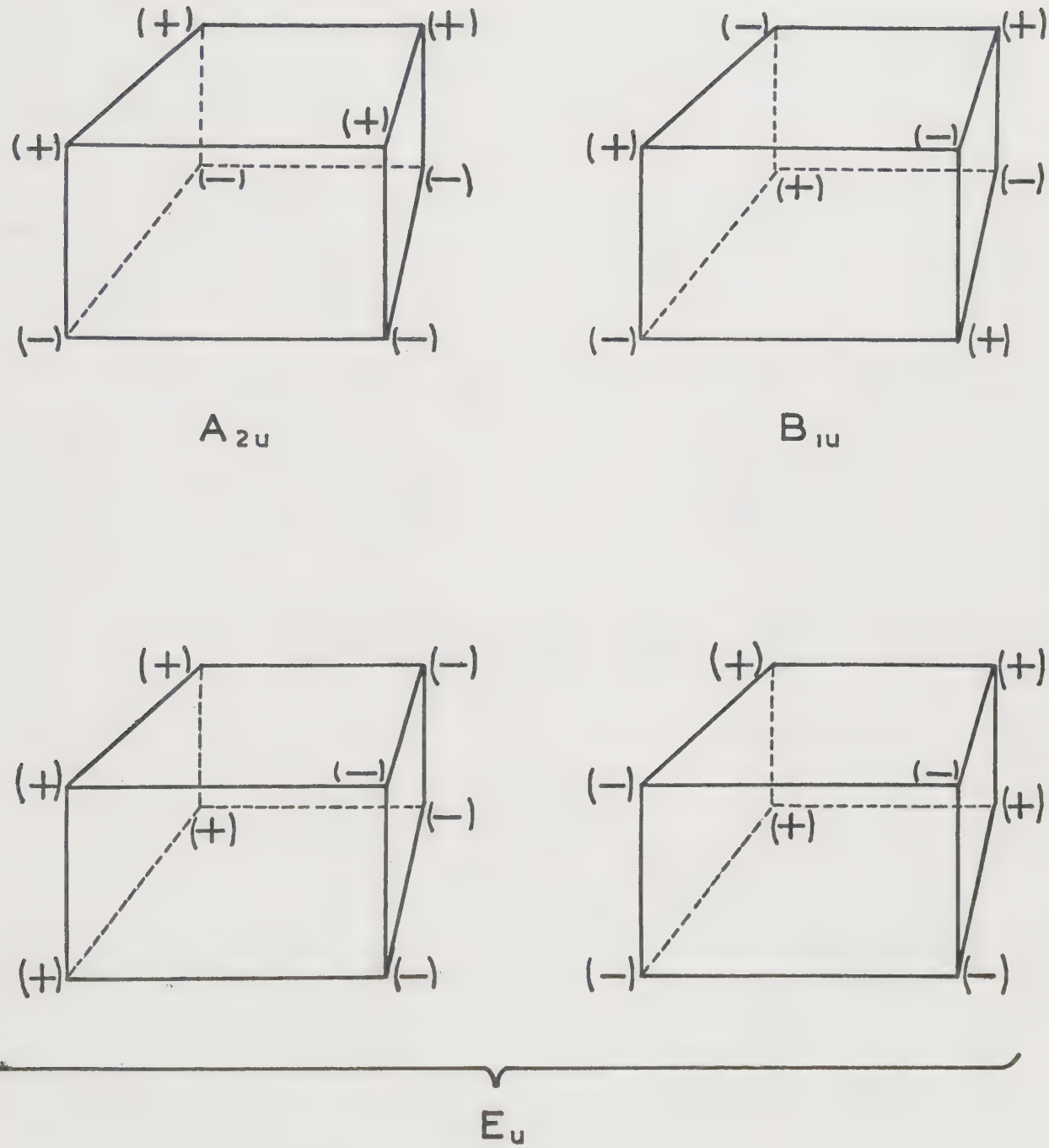


Figure 40 - Phases relatives des oscillations de spin sur les 8 ions Ni^{2+} situés aux sommets d'une maille élémentaire pour les modes de magnons A_{2u} , B_{1u} et E_u .

k_x , $k_y \sim 0$, $k_z = \pm\pi/c$, il s'ensuit que les modes donnant lieu à l'absorption la plus intense doivent être de type A_{2u} , se transformant ainsi comme a_{2u} dans D_{2h} .

La symétrie observée est compatible avec l'émission d'un magnon au point (0, 0,$\pm\pi/c$). Encore faut-il que la fréquence observée n'interdise pas une valeur très faible de J_3 .

Quel que soit J_3 , en un point du bord de la zone de Brillouin, on déduit des valeurs connues pour D et E que les deux fréquences d'ondes de spin sont pratiquement identiques, et ont pour expression commune, à une très bonne approximation près :

$$\omega_{BZ} = 8 J_1 \left[1{,}02 - \frac{J_2}{4J_1}(1-\gamma_{2\vec{k}}) - \frac{J_3}{2J_1}(1-\gamma_{3\vec{k}})\right] .$$

Au point (0, 0,$\pm\pi/c$) :

$$\omega(0,0,\pm\pi/c) = 8 J_1 \left(1{,}02 - \frac{J_2}{2J_1}\right) .$$

De plus, les mesures magnétiques permettent d'évaluer $8J_1$ et $2J_2+4J_3$. Les deux études expérimentales les plus récentes effectuées par Cooke et al. [22] d'une part, Joenk et Bozorth [23] d'autre part, conduisent respectivement à $8J_1 = 110{,}5 \pm 2{,}5$ cm^{-1} , $2J_2+4J_3 = 24{,}5 \pm 13$ cm^{-1} et $8J_1 = 122 \pm 2$ cm^{-1} , $2J_2+4J_3 = 28{,}5 \pm 2$ cm^{-1}.

Si l'on suppose $J_3 = 0$, on peut calculer ω (0, 0, $\pm\pi/c$) et l'on trouve respectivement 64 ± 28 cm^{-1} et $67{,}5\pm5{,}5$ cm^{-1}. Même, compte tenu des erreurs expérimentales, ces valeurs sont toujours inférieures à la fréquence observée, égale à 96 ± 2 cm^{-1}.

Réciproquement, on peut chercher les valeurs de J_3 compatibles avec les résultats des mesures magnétiques et $\omega\,(0,0,\pi/c) = 96\pm2\ cm^{-1}$. Des deux références citées on tire respectivement $J_3/J_1 = 0,29\pm0,24$ et $J_3/J_1 = 0,24\pm0,08$. Dans le second cas, J_3/J_1 ne serait jamais négligeable, fait très surprenant entraînant de plus une différence sensible entre les fréquences d'ondes de spin aux divers points du plan $k_z = \pm\pi/c$; en particulier, on trouverait $\omega\,(\pm\pi/a, \pm\pi/a, \pm\pi/c) = 67\pm5\ cm^{-1}$. La seconde référence autoriserait à la rigueur des valeurs assez faibles de J_3/J_1 , la limite inférieure étant égale à 0,05.

En résumé, si l'on ne peut complètement écarter l'émission d'un magnon libre de vecteur d'onde $(0, 0, \pm\pi/c)$, cette hypothèse semble très improbable. Il est presque certain qu'on observe un magnon lié de fréquence nettement supérieure à celle calculée pour une onde de spin du cristal.

On comprend alors pourquoi ce magnon n'est observé que dans une bande d'absorption, puisqu'il est associé à un état électronique excité défini. De plus, on explique la finesse de la raie correspondante.

Enfin, on peut penser que l'intensité des raies pour les processus avec émission d'une onde de spin du cristal, est beaucoup plus faible, ce qui expliquerait leur absence dans les spectres expérimentaux.

C. EVOLUTION DU SPECTRE D'ABSORPTION AVEC LA TEMPERATURE.

L'évolution du spectre d'absorption avec la température

a des causes multiples et nous ne donnerons que quelques indications pour justifier deux résultats expérimentaux : disparition de la structure fine au voisinage de la température de Néel T_N et déplacement des extrema d'absorption entre 0°K et T_N.

1. Disparition de la structure fine au voisinage de la température de Néel.

Cette disparition est provoquée par l'indétermination de la position du niveau fondamental. Lorsque la température s'élève, les trois niveaux issus de $^3b_{2g}$, séparés chacun d'une distance de l'ordre de $g\beta H_{eff}$, se rapprochent pour se confondre au voisinage de T_N. Cependant, même à T_N , le niveau fondamental conserve une largeur importante qu'on peut estimer de l'ordre de l'énergie d'échange, c'est-à-dire 80 cm^{-1} environ. En fait, il est très difficile de connaître le profil exact du niveau fondamental, mais il apparaît que sa largeur est bien suffisante pour brouiller la structure fine, puisque la largeur des raies à 2°K est comprise entre quelques cm^{-1} et quelques dizaines de cm^{-1}.

La structure fine commence à s'estomper vers 60°K, c'est-à-dire lorsque la variation de H_{eff} devient notable : vers cette température, le niveau le plus bas n'est plus le seul à être peuplé notablement puisque kT devient voisin de $g\beta H_{eff}$. De plus, la largeur des trois niveaux issus de $^3b_{2g}$ augmente alors sensiblement.

2. Déplacement du spectre entre 0°K et T_N .

Le déplacement résulte de trois causes :

- Variation de Δ, provoquée par les variations des paramètres cristallins avec la température. Ces derniers changent beaucoup au voisinage et immédiatement en-dessous de T_N : dans l'état magnétique, diminution importante de c, augmentation de a (avec différenciation des deux axes $\langle a \rangle$ due à la magnétostriction faisant apparaître une structure orthorhombique). Cette variation de Δ influe beaucoup moins sur les énergies de $^1\Gamma_{3a}$ et $^1\Gamma_{5a}$ que sur celles des autres niveaux.

- Déplacement des niveaux dû à l'échange. Dans l'approximation du champ moléculaire, la position du niveau fondamental définie par $-g\beta H_{eff}$ s'élève de 77 cm^{-1}, tout en s'élargissant, lorsque la température varie de 0°K à T_N . Grossièrement, on prévoit un déplacement variant linéairement avec la magnétisation M(T) de l'échantillon. Les niveaux électroniques excités singulets de spin ne subissent pratiquement aucun déplacement. Pour les niveaux électroniques excités issus de triplets de spin, le déplacement est très difficile à calculer.

- Variation de l'énergie des quanta émis. Cette variation, faible pour les phonons, est certainement considérable pour les magnons : dans ce dernier cas, une estimation grossière prévoirait une énergie proportionnelle à la magnétisation et s'annulant à $T = T_N$.

Les résultats expérimentaux sont très fragmentaires, ils concernent seulement la raie dipolaire magnétique relative à $^3\Gamma_{4a}$ et la raie avec émission d'onde de spin relative à $^1\Gamma_{5a}$.

Si l'on se reporte à la figure 30, on voit que le déplacement de la première raie exprimé en cm^{-1} est approximativement égal à $77 \left[1 - \frac{M(T)}{M(0)}\right]$: 77 est la valeur en cm^{-1} de $g\beta H_{eff}$ à T = 0,

M(0) et M(T) représentent la magnétisation de l'échantillon à 0°K et à T°K. On explique ce résultat si l'on admet que l'état excité est assez peu perturbé par l'échange : du fait du couplage spin-orbite, c'est un mélange de trois fonctions d'onde dont les spins ont pour projection $M_s = 0, \pm 1$, peu affecté par le champ moléculaire. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse en procédant au calcul exact du vecteur propre lié à cet état.

Le déplacement de la raie avec émission de magnon est nettement plus grand : entre 40 et 55°K, il est à peu près le double du déplacement de la raie dipolaire magnétique. En effet, au déplacement du niveau fondamental s'ajoute la diminution de la fréquence de l'onde de spin.

On voit que, qualitativement, il est possible de justifier le déplacement des raies. Une étude plus quantitative est à peu près impossible, car la largeur des raies, surtout lorsque la température croît, interdit d'en déterminer la position avec précision.

CONCLUSION

L'analyse du spectre d'absorption du fluorure de nickel a montré qu'un formalisme de champ cristallin permet d'interpréter les positions des niveaux électroniques observés si l'on tient compte des termes de symétrie orthorhombique et du couplage spin-orbite. Les paramètres dont elles dépendent, ont pu être déterminés avec une précision suffisante pour assurer une bonne coïncidence entre positions calculées et mesurées. Les valeurs ainsi trouvées prennent place de façon très cohérente parmi celles déjà connues pour des composés voisins.

Quatre effets principaux ont mis en évidence l'importance des phénomènes d'échange antiferromagnétique à basse température :

- Le déplacement des niveaux électroniques ;

- La disparition de la structure fine du spectre d'absorption lorsque la température s'élève jusqu'au voisinage de la température de Néel ;

- L'existence de raies d'absorption avec émission de magnons ;

- Enfin, un dichroïsme marqué pour les échantillons taillés perpendiculairement à l'axe $\langle c \rangle$, dichroïsme lié aux directions relatives de la polarisation de la lumière et du moment magnétique. Cette propriété s'observe aisément en raison de la structure magnétique particulière du fluorure de nickel. Pour les raies dipolaires électriques, on ne prévoit d'effet important que dans les transitions vers les états singulets de spin avec

émission de phonons, ce que confirme l'expérience ; de plus, les phonons émis doivent présenter certaines symétries, ce qu'on peut aussi souvent vérifier expérimentalement.

Les modes de vibration émis ont été classés, en général identifiés et parfois mis en correspondance avec les modes "actifs" pour l'absorption infra-rouge.

La fréquence d'un magnon, dont on a pu définir la symétrie, a été mesurée, et sa valeur comparée avec celle résultant d'un calcul direct à partir des paramètres d'échange et d'anisotropie fournis par les mesures magnétiques. On a pu montrer que le magnon observé est très probablement lié à un niveau électronique défini.

En dépit de ces résultats positifs, nous avons signalé que l'interprétation de certaines raies est douteuse. Le plus souvent la situation expérimentale est alors compliquée : ces raies présentent une largeur importante qui rend impossible la résolution d'une structure fine. Il est très probable qu'on diminuerait considérablement cette largeur, due aux contraintes internes, en améliorant la qualité des cristaux : le demi-succès des expériences sous contrainte uniaxiale nous a montré à quel point une répartition inhomogène des forces peut élargir les niveaux.

L'utilisation de cristaux de meilleure qualité devrait permettre d'achever l'interprétation du spectre d'absorption du fluorure de nickel. De plus, il serait souhaitable de procéder à des mesures dans le domaine ultra-violet pour des cristaux épais sous contrainte uniaxiale.

Enfin, des phénomènes liés à l'échange tels que le dichroïsme cité plus haut doivent pouvoir être mis en évidence dans d'autres composés : si le champ d'anisotropie n'est pas trop élevé, on peut orienter, dans un antiferromagnétique, les spins perpendiculairement à un champ magnétique appliqué. Sur le fluorure de nickel lui-même, l'emploi d'un champ magnétique extérieur élevé modifierait le dichroïsme, les spins ne tendant plus à s'aligner préférentiellement suivant l'un des axes $\langle a \rangle$ mais perpendiculairement au champ magnétique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Y. TANABE et S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954).
2. Y. TANABE et S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan 9, 765 (1954).
3. Y. TANABE et H. KAMIMURA, J. Phys. Soc. Japan 13, 394 (1958).
4. K. KNOX, R.G. SHULMAN et S. SUGANO, Phys. Rev. 130, 512 (1963).
5. J. FERGUSON, H.J. GUGGENHEIM et D.L. WOOD, J. Chem. Phys. 40, 822 (1964).
6. J. FERGUSON et H.J. GUGGENHEIM, J. Chem. Phys. 44, 1095 (1966).
7. J. FERGUSON, H.J. GUGGENHEIM, H. KAMIMURA et Y. TANABE, J. Chem. Phys. 42, 775 (1965).
8. M. RIEHL, Thèse 3è Cycle, Paris (1967).
9. G. PARISOT, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris (1965).
10. M. BALKANSKI, P. MOCH et G. PARISOT, J. Chem. Phys. 44, 940 (1966).
11. H.M. HAENDLER, W.L. PATTERSON Jr. et W.J. BERNARD, J. Am. Chem. Soc. 74, 3167 (1952).
12. J.N. STOUT et S.A. REED, J. Am. Chem. Soc. 76, 5279 (1954).
13. W.H. BAUR, Naturwiss. 44, 349 (1957).
14. W.H. BAUR, Acta Cryst. 9, 515 (1956).
15. K. HAEFNER, J.W. STOUT et C.S. BARRET, J. App. Phys. 37, 449 (1966).
16. L.M. MAITARRESE et J.W. STOUT, Phys. Rev. 94, 1792 (1954).
17. E. CATALANO et J.W. STOUT, J. Chem. Phys. 23, 1284 (1955).
18. R.A. ERICKSON, Phys. Rev. 90, 779 (1953).
19. A. ALIKHANOV, J.E.T.P. 10, 814 (1960).
20. R.G. SHULMAN, Phys. Rev. 121, 125 (1961).
21. T. MORIYA, Phys. Rev. 117, 635 (1960).
22. A.H. COOKE, K.A. GEHRING et R. LAZENBY, Proc. Phys. Soc. 85, 967 (1965).

23. R.J. JOENK et R.M. BOZORTH, Proc. Int. Magn. Conf., Nottingham (1964).

24. F. HAEFNER et H. DACHS, J. Chem. Phys. 43, 2910 (1965).

25. P.L. RICHARDS, Phys. Rev. 138, 1769 (1965).

26. G. PARISOT, non publié.

27. M.K. TENG, Thèse 3è Cycle, Paris (1966).

28. M. BALKANSKI, P. MOCH et M.K. TENG, J. Chem. Phys. 46, 1261 (1967).

29. S.P.S. PORTO, P.A. FLEURY et T.C. DAMEN, Phys. Rev. 154, 522 (1967).

30. G. LYUBARSKI, Applications of Group Theory in Physics, Pergamon, Editeur (1960).

31. P.S. NARAYANAN, Proc. Ind. Acad. Sc. 32 A, 279 (1950).

32. W.G. SPITZER, R.C. MILLER, D.A. KLEINAMN et L.E. HOWARTH, Phys. Rev. 126, 1710 (1962).

33. A.S. BARKER, Phys. Rev. 136, A 1290 (1964).

34. W.G. SPITZER, D.A. KLEINAMN et D. WALSH, Phys. Rev. 113, 127 (1959).

35. F. MATOSSI, J. Chem. Phys. 19, 1543 (1951).

36. J.S. GRIFFITH, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press (1961).

37. A.G. SHENSTONE, J. Opt. Soc. Am. 44, 749 (1954).

38. L.P. BOUCKAERT, R.S. MOLUCHOWSKI et E. WIGNER, Phys. Rev. 50, 58 (1936).

39. S. SUGANO et R.G. SHULMAN, Phys. Rev. 130, 517 (1963).

40. A.D. LIEHR et C.J. BALLHAUSEN, Ann. Phys. (N.Y.) 6, 134 (1959).

41. M. PETER et J.B. MOCK, Phys. Rev. 118, 137 (1960).

42. A.L. SCHAWLOW, D.L. WOOD et A.M. CLOGSTON, Phys. Rev. Letters 3, 271 (1959).

43. D.D. SELL, R.L. GREENE et R. WHITE, Phys. Rev. 158, 489 (1967).

44. R.E. DIETZ, A. MISETICH et H.J. GUGGENHEIM, Phys. Rev. Letters 16, 841 (1966).

45. V.V. EREMENKO, Yu.A. POPKOV et I.A. KHARCHENKO, J.E.T.P. Letters 3, 149 (1966).

46. J.W. HALLEY et I. SILVERA, Phys. Rev. 149, 415 (1966).

47. R. STEVENSON, Phys. Rev. 152, 531 (1966).

48. Y. TANABE et K.I. GONDAIRA, J. Phys. Soc. Japan 22, 573 (1967).

49. T. MORIYA, J. Phys. Soc. Japan 21, 926 (1966).

50. S. SUGANO et Y. TANABE, Optical Spectra in Magnetically Ordered Materials, Magnetism (I), p.243, G.T. Rado et H. Suhl Editeurs (Academic Press, N.Y., 1963).

51. Y. TANABE, T. MORIYA et S. SUGAN, Phys. Rev. Letters 15, 1023 (1966).

52. P.G. RUSSEL, D.S. McCLURE et J.W. STOUT, Phys. Rev. Letters 16, 176 (1966).

53. J. FERGUSON, H.J. GUGGENHEIM, L.F. JOHNSON et H. KAMIMURA, J. Chem. Phys. 38, 2579 (1963).

54. H. EBERT, Wied. Ann. 38, 489 (1889).

55. W.G. FASTIE, J.O.S.A. 42, 641 (1952).

56. B. SCHAFER, L.R. MERZIT et L. DOPPLEMAN, J.O.S.A. 54, 879 (1964).

57. J. FERGUSON, H.J. GUGGENHEIM et D.L. WOOD, J. Chem. Phys. 39, 3149 (1963).

58. A.I. BELYAEVA, V.V. EREMENKO, N.N. MIKHAILOV, V.N. PAVLOV et S.V. PETROV, J.E.T.P. 23, 979 (1966).

59. J. MARGERIE et A. BASTIN, Application de la théorie des groupes à quelques problèmes de spectroscopie (Cours polycopié E.N.S., 1966).

60. J. FERGUSON, H.J. GUGGENHEIM et D.L. WOOD, Communication privée.

61. R.V. PISAREV, Soviet Physics - Solid State 7, 1114 (1965).

62. R.V. PISAREV, Soviet Physics - Solid State 8, 1836 (1967).